

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

*На правах рукописи*

**Дрозд Даниил Дмитриевич**

**Люминесцентные квантовые точки на основе твердых  
растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение,  
физико-химические свойства и особенности  
модификации**

1.4.4 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

Горячева Ирина Юрьевна

Саратов-2023

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии  
Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный  
исследовательский государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского»

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Полупроводниковые квантовые точки .....	12
1.2. Квантовые точки на основе твердых растворов .....	14
1.3. Методы модификации поверхности КТТР.....	20
1.3.1. Методы инкапсуляции.....	21
1.3.2. Методы силанизации .....	22
1.3.3. Метод покрытия амфифильными молекулами .....	23
1.3.4. Метод лигандного обмена .....	25
1.4. Аналитические системы на основе контролируемого изменения фотолюминесценции .....	28
1.4.1. Системы ферментативной генерации тушителя ФЛ .....	28
1.4.2. Форматы анализа, основанные на ферментативном тушении ФЛ КТ.....	29
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	33
2.1. Оборудование и материалы .....	33
2.2. Методики и реагенты .....	34
2.2.1. Синтез КТТР CdZnSeS.....	34
2.2.2. Методики силанизации.....	37
2.2.3. Методика инкапсуляции в амфифильный полимер.....	38
2.2.4. Методики лигандного обмена.....	40
2.2.5. Методики расчетов.....	43
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CdZnSeS .....	45
3.1. Синтез ядер CdZnSeS .....	46
3.2. Влияние условий синтеза на свойства ядер CdZnSeS .....	47
3.2.1. Влияние соотношений вводимых реагентов .....	48
3.2.2. Влияние времени и температуры синтеза.....	53
3.3. Нарастивание оболочки ZnS .....	56
ГЛАВА 4. ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CdZnSeS.....	62
4.1. Метод силанизации.....	63
4.1.1 Выбор ПАВ для силанизации .....	63
4.1.2 Оптимизация методики силанизации.....	66
4.2. Метод инкапсуляции в амфифильный полимер .....	69
4.3. Метод лигандного обмена.....	72

4.3.1 Особенности протоколов гидрофизации КТТР молекулами тиолов. ....	72
4.3.2 Влияние гидрофизизирующего агента и условий гидрофизизации на свойства КТТР. ....	75
4.3.3 Возможные причины увеличения ФЛ у КТТР, модифицированных тиольными лигандами. ....	79
ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ КТТР CdZnSeS .....	83
5.1. Аналитическая система на основе тушения ФЛ КТТР .....	84
5.1.1 Выбор способа поверхностной модификации КТТР .....	85
5.1.2 Форматы модельного анализа .....	86
5.2. Применение КТТР в качестве люминесцентного субстрата .....	88
5.2.2 Гомогенный формат .....	88
5.2.2 Гетерогенный формат .....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	97

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

FWHM – ширина пика на полувысоте (Full Width at Half Maximum)

$\beta$ МЭ – 2-меркаптоэтанол

АЦБ – ацетатный буферный раствор

ГКБ – гидрокарбонатный буферный раствор

ГО – глюкозооксидаза

ДДТ – додекантиол

ДЛК – дигидролипоевая кислота

ИК – инфракрасный

КВ – квантовый выход

КТ – квантовые точки

КТТР – квантовые точки на основе твердых растворов

ОДЕ – n-октадецен

ОК – олеиновая кислота

ПАВ – поверхностно активное вещество

ПМАО – поли(малеиновый ангидрид-альт-1-октадецен)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТОФ – триоктилфосфин

УЗ – ультразвук

УФ – ультрафиолет

ФЛ – фотолюминесценция

ФСБ – фосфатно-солевой буферный раствор

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Последние два десятилетия растет число прикладных исследований, направленных на реализацию преимуществ полупроводниковых квантовых точек (КТ) в различных областях науки и техники. Спрос на контролируемое изменение свойств КТ в соответствии с требованиями сферы применения привел к появлению значительного числа новых многокомпонентных материалов. Параллельно с возрастанием сложности строения новых наноматериалов растет трудоемкость и многостадийность процессов их получения, что в свою очередь увеличивает их себестоимость и осложняет внедрение разрабатываемых систем, большинство из которых в настоящий момент остаются на стадии лабораторного прототипа.

Для осуществления качественного перехода от единичных лабораторных практик к массовому применению необходимо сфокусироваться на реализации простых и воспроизводимых методик получения и модификации полупроводниковых КТ, с сохранением возможности тонкого контроля целевых физико-химических свойств, прежде всего оптических. Высоким потенциалом к унификации обладают КТ на основе твердых растворов (КТТР) халькогенидов кадмия и цинка, поскольку они обладают контролируемыми в широком диапазоне оптическими свойствами, а процедуры их синтеза и модификации реализуемы в минимальное число стадий.

Существует обширный массив исследований, посвященных применению КТ в химическом и биохимическом анализе. Однако наибольший интерес представляют системы, основанные на применении КТ в качестве активной метки, реагирующей на присутствие целевого аналита. Подобные системы позволяют получить чувствительность выше, чем основанные на пропорциональном накоплении сигнала от пассивной метки. В связи с этим установление оптимального баланса между чувствительностью

фотолюминесцентных свойств КТ к воздействию определяемого вещества и устойчивостью к влиянию потенциальных побочных процессов является актуальным направлением работы.

Таким образом, **цель диссертационной работы** заключалась в выявлении зависимости физико-химических (включая оптические) свойств квантовых точек на основе твердых растворов состава CdZnSeS от условий синтеза и модификации. Для достижения поставленной цели **решены следующие задачи:**

- установлены закономерности влияния условий одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза в инертном органическом растворителе на оптические и размерные свойствами КТП CdZnSeS;
- установлено влияние способа гидрофилизации КТП CdZnSeS (метод инкапсуляции и метод лигандного обмена) на оптические, размерные свойства и коллоидную стабильность;
- разработан комплекс простых и воспроизводимых методик синтеза и модификации КТП CdZnSeS с целью получения фотолюминесцентных наночастиц с максимальной интенсивностью фотолюминесценции;
- полученные КТП CdZnSeS апробированы в модельной аналитической системе, осуществлена оценка потенциала их аналитического применения.

#### **Методы исследования.**

В работе для решения поставленных задач применены следующие физико-химические методы исследования: фотолюминесцентная спектроскопия в стационарном и время-разрешенном вариантах; абсорбционная и инфракрасная (ИК) спектроскопия; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ); энергодисперсионная сканирующая электронная микроскопия; рентгеновская дифрактометрия.

### **Научная новизна состоит в следующем:**

- установлена взаимосвязь между оптическими свойствами КТТР состава CdZnSeS и способом их гидрофилизации методами инкапсуляции и лигандного обмена;
- предложено объяснение возможности осуществления однофазного лигандного обмена для КТТР состава CdZnSeS без введения депротонирующего агента в реакционную среду;
- описан эффект увеличения интенсивности фотолюминесценции при модификации КТТР состава CdZnSeS рядом тиольных соединений и предложено его объяснение;
- осуществлена апробация полученных КТТР состава CdZnSeS в модельной аналитической системе на основе ферментативного тушения фотолюминесценции КТТР в присутствии глюкозооксидазы и выявлены потенциальные мешающие факторы.

**Практическая значимость работы.** Результаты работы вносят вклад в развитие физической химии полупроводниковых фотолюминесцентных коллоидных нанокристаллов:

- установлено влияние условий одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза на оптические и размерные свойства КТТР состава CdZnSeS;
- разработан комплекс простых и воспроизводимых методик синтеза и модификации КТТР состава CdZnSeS с целью получения фотолюминесцентных наночастиц с оптимальными свойствами;
- КТТР состава CdZnSeS впервые применены в модельной аналитической системе на основе ферментативного тушения фотолюминесценции КТТР в присутствии глюкозооксидазы.

### **На защиту автор выносит:**

- Установленные зависимости оптических и размерных свойств КТТР CdZnSeS от условий одностадийного высокотемпературного металлорганического синтеза;
- Методики гидрофилизации КТТР CdZnSeS методами инкапсуляции в оболочку диоксида кремния и лигандного обмена с применением тиольных соединений; установленные зависимости морфологии, оптических свойств и коллоидной стабильности КТТР от условий лигандного обмена и инкапсуляции в оболочку диоксида кремния;
- Объяснение увеличения интенсивности фотолюминесценции при модификации КТТР состава CdZnSeS рядом тиольных соединений;
- Модельная аналитическая система на основе ферментативного тушения фотолюминесценции КТТР CdZnSeS, модифицированных рядом тиольных соединений, в присутствии глюкозооксидазы.

**Личный вклад соискателя заключается в** постановке основных целей и задач исследования, выполнении теоретических и экспериментальных исследований: разработка и оптимизация методик синтеза и модификации КТТР состава CdZnSeS, систематизация и анализ экспериментальной информации, формулировка выводов представленного исследования. В диссертации представлены обобщены результаты, полученные автором лично и совместно с соавторами публикаций.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 работ в изданиях, входящих в перечень ВАК, библиографические базы данных Web of Science и Scopus, патент и ряд материалов конференций.

**Степень доверенности результатов исследований** подтверждается применением комплекса современных физико-химических и аналитических методов исследования, высокой степенью согласованности результатов с актуальными литературными источниками, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования представлены на международной конференции «Saratov fall meeting 2019» VII Symposium on optics & biophotonics (Саратов, 2019); II Всероссийской конференция "Химия биологически активных веществ" с международным участием (Саратов 2019); международной конференции XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург 2019); научно-практической конференции Presenting Academic Achievements to the World (Саратов, 2020); международной конференции «Оптика лазеров» (ICLO) (Санкт-Петербург 2022); международной конференции «Saratov fall meeting XXVI» (Саратов, 2022).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, изложения полученных результатов и их обсуждения (3 главы), выводов и списка цитируемой литературы. В тексте содержатся таблицы, схемы, диаграммы и графические иллюстрации. Работа представлена на 107 страницах, включает 35 рисунков и 5 таблиц.

**Финансовая поддержка** работы осуществлялась в рамках гранта Министерства науки и образования РФ 4.1063.2017/ПЧ «Трансформации энергии возбуждения в люминесцентных наносистемах как фундаментальная основа создания нового поколения многофункциональных наносенсоров», гранта РФФИ 18-29-08033 «Искусственные системы молекулярного узнавания биополимеров на основе 2D синтетических рецепторов», гранта РФФИ 19-33-80007 «Квантовый сенсор на основе системы "квантовая точка - микроструктурный оптический волновод"», госзадания Министерства науки и образования РФ FSRR-2020-0002 «Многофункциональные наноразмерные и наноструктурированные системы для аналитической химии и тераностики», гранта РФФИ 20-13-00195 «Разработка высокочувствительных аналитических систем на основе люминесцентных и гибридных наночастиц для экспрессного определения кардиомаркеров в крови», гранта РФФИ 21-73-10046 «Разработка

методов определения концентрации цитостатических препаратов в биологических жидкостях и системах контролируемого высвобождения» и гранта РФ 23-13-00380 «Аналитические люминесцентные методы для отслеживания релиза инкапсулированного доксорубина».

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Полупроводниковые квантовые точки

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) – фотолюминесцентные (ФЛ) фрагменты полупроводникового материала, в котором носители заряда (электрон и дырка) ограничены в пространстве по трем направлениям. Первые КТ были получены А. И. Екимовым и А. А. Онущенко и представляли собой микрокристаллы  $\text{CuCl}$ , выращенные методом молекулярной эпитаксии в стеклянной матрице [1].

ФЛ КТ основана на процессе рекомбинации экситона – квазичастицы, представляющей собой пару носителей заряда (электрон и дырка), при этом каждый полупроводниковый материал обладает собственным характерным радиусом экситона [2]. При поглощении КТ кванта света с энергией, превосходящей величину энергии запрещенной зоны, происходит переход электрона в возбужденное состояние и формирование экситона. Затем экситон рекомбинирует – электрон возвращается в основное состояние, дырка уничтожается, избыток энергии испускается в виде фотона. Для КТ свойственно проявление размерного эффекта – при уменьшении физического размера полупроводникового фрагмента до значений, сопоставимых с Боровским радиусом экситона, происходит пространственная изоляция носителей заряда что, в свою очередь, приводит к квантованию энергетических уровней и уширению запрещенной зоны (Рисунок 1) [3–5].

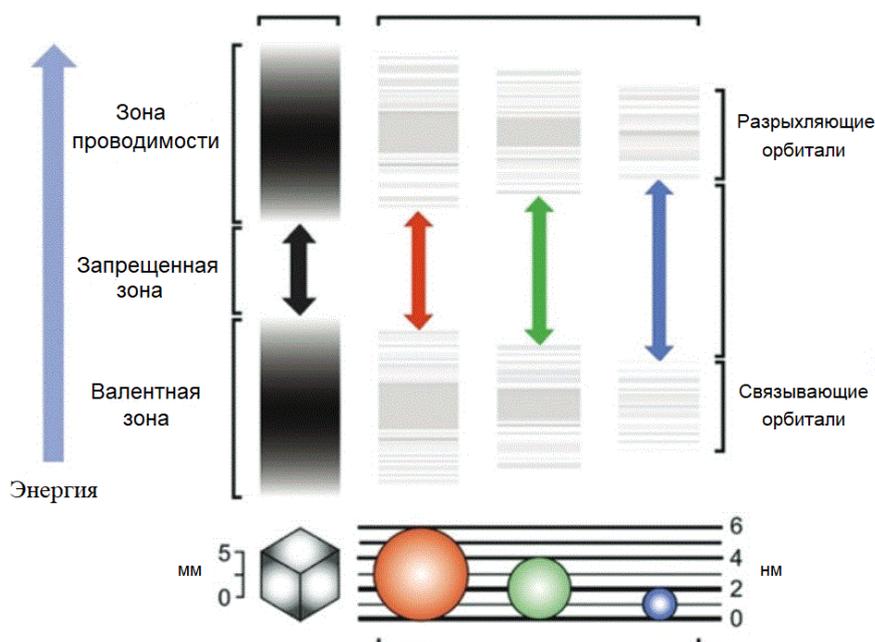


Рисунок 1. Трансформация зонной структуры при переходе от объемного полупроводника к наночастицам [6].

Размерный эффект обуславливает увеличение поглощения энергии КТ и сдвиг энергетического спектра КТ в коротковолновую область, по сравнению с объемными полупроводниками [7]. Таким образом, длина волны максимума ФЛ КТ зависит от физического размера нанокристалла, тогда как для полупроводниковых фрагментов, размер которых превышает Борковский радиус экситона, энергетический спектр зависит только от собственных фотоэлектрических свойств материала [2]. КТ иногда называют «искусственными атомами», поскольку пространственное ограничение экситона (электрон-дырочной пары) приводит к полной дискретизации энергетического спектра [8,9]. Однако на практике, наблюдают некоторое уширение полос ФЛ КТ, что связывают с полидисперсностью наночастиц, так и с наличием дефектов в структуре кристалла [10].

По составу, полупроводниковые КТ можно разделить на 12 групп: I-VI ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), I-VII ( $\text{AgBr}$ ), II-VI ( $\text{ZnTe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgSe}$ ,  $\text{HgS}$ ), III-V ( $\text{AlSb}$ ,  $\text{AlAs}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InN}$ ), IV-VI ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ), IV ( $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ , графен), V (черный фосфор), I-III-VI ( $\text{CuInS}_2$ ,

CuInSe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>), полимерные (полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами), дихалькогениды переходных металлов (TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>), максены (семейство карбидов переходных металлов: M<sub>n</sub>+1X<sub>n</sub>Tz, где M = переходный металл; X = C и/или N; n = 1–3; Tz = F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> или OH<sup>-</sup>), перовскиты (MPbX<sub>3</sub>, где M = Cs или CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; X = Cl, Br или I) [11]. Хотя состав КТ в большей степени определяет их фотоэлектрические свойства, для КТ существует еще несколько классификаций, обобществляющих наночастицы различного состава по физико-химическим свойствам, строению и особенностям получения [12].

## 1.2. Квантовые точки на основе твердых растворов

Для формирования КТ на основе твердых растворов (КТТР) необходимо, чтобы полупроводниковые компоненты обладали взаимной твердой растворимостью. При этом итоговые фотоэлектрические свойства получаемых наночастиц являются суперпозицией свойств отдельных компонентов [13]. Ключевой особенностью КТТР является возможность изменение ширины запрещенной зоны и, как следствие, фотоэлектрических свойств, за счет изменения состава, без изменения физического размера [14]. К преимуществам КТТР относят улучшенные оптические характеристики, по сравнению с гетероструктурными аналогами, ввиду снижения деформационного напряжения кристаллической решетки за счет градиента химического состава и, как следствие, снижение количества дефектов, играющих роль ловушек для носителей заряда [15].

Ввиду образования твердого раствора КТТР имеют нестехиометрический состав. Слияние (сплавление) двух бинарных полупроводников, обладающих либо общим катионом, либо общим анионом, приводит к образованию трехкомпонентных КТТР. Различают катионные КТТР (например, Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, CdHgTe) и анионные (например, CdSeTe, PbSSe). Сплавление двух полупроводников, не имеющих общих катионов и анионов приводит к образованию четырехэлементных КТТР (например,

$(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ ,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{1-y}$ . Известные виды КТТР представлены на Рисунке 2.

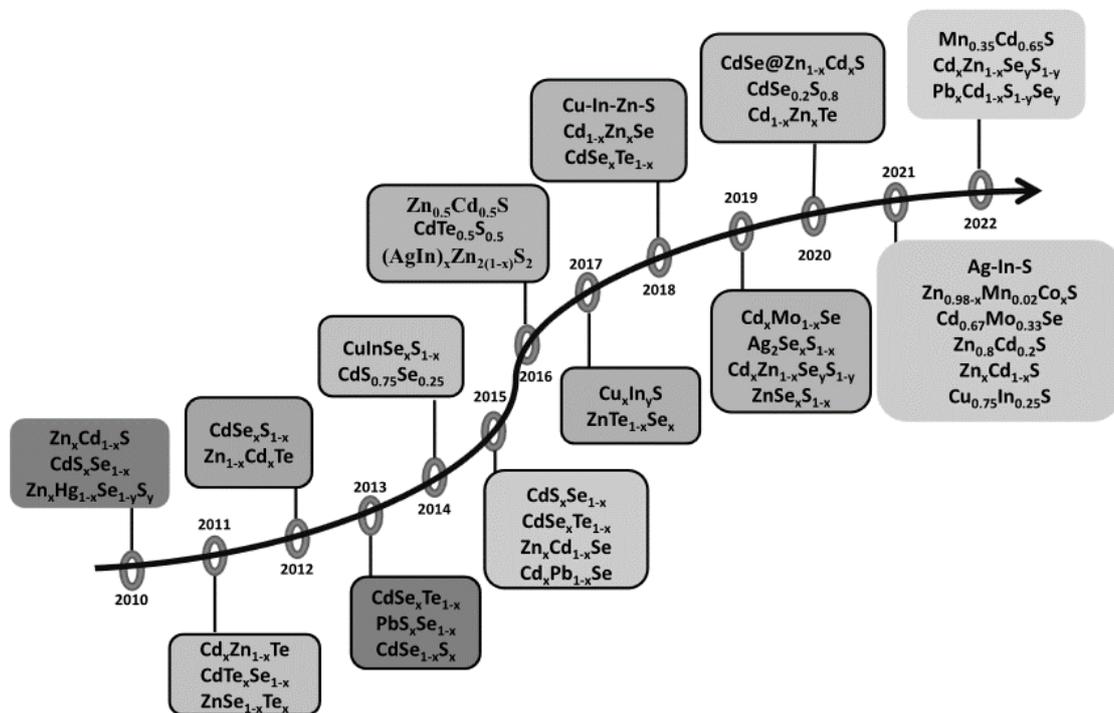


Рисунок 2. Классификация КТТР по составу с систематизацией по годам упоминания в литературных источниках [16].

По однородности структуры различают КТТР гомогенного и градиентного состава [17,18]. Для дополнительной пассивации ядро КТТР также может быть покрыто дополнительным слоем широкозонного полупроводника [19] или слоем иного твердого раствора [20] (Рисунок 3).

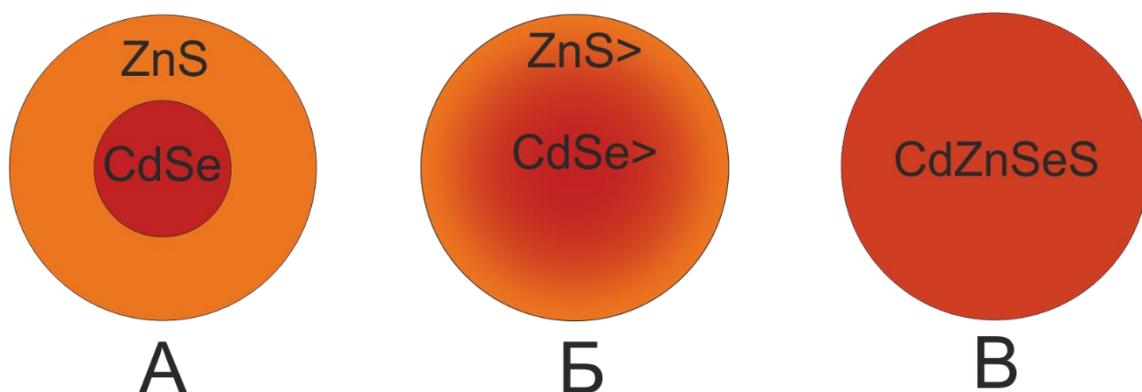


Рисунок 3. Варианты структуры КТ: гетерогенные (ядро/оболочка) (А), градиентные (Б), гомогенные (В) на примере состава  $\text{CdZnSeS}$ .

По способу формирования коллоидные КТТР различают:

- полученные путем нагревания КТ структуры ядро-оболочка до соответствующей температуры;
- полученные путем замены катиона или аниона в предварительно синтезированных бинарных КТ (применим преимущественно для получения трехкомпонентных КТТР);
- полученные путем изменения количества исходных реагентов катионов или анионов на этапе синтеза [21].

В основе расчетов величины запрещенной зоны для КТТР лежит закон Вегарда. Поскольку существует четкая корреляция между параметрами элементарной ячейки компонентов и непосредственно самого твердого раствора (сплава), величина энергии запрещенной зоны также может быть получена линейной интерполяцией между величинами запрещенных зон компонентов [22].

Для трехкомпонентных КТТР с общим анионом существует линейная зависимость ширины запрещенной зоны от соотношения катионов в нанокристалле [23]. На примере трехкомпонентных КТТР состава  $Cd_xZn_{1-x}Se$  уравнение, связывающее ширину запрещенной зоны с составом наночастицы, выглядит следующим образом:

$$E_g^{КТТР}[x] = (x)E_g^{CdSe} + (1 - x)E_g^{ZnSe} - 0,35x(1 - x), \quad (1.1)$$

где  $E_g$  – энергия запрещенной зоны КТТР и полупроводниковых компонентов соответственно,  $x$  – мольная доля компонента.

Для корректной интерпретации зависимости необходимо учесть вклад размерного эффекта. Взаимосвязь ширины запрещенной зоны и размера нанокристалла описывают формулы:

$$E_g^{CdSe}[d] = E_g^{CdSe} + \frac{1,83}{d^{1,06}}, \quad (1.2)$$

$$E_g^{ZnSe}[d] = E_g^{ZnSe} + \frac{2,08}{d^{1,19}}, \quad (1.3)$$

где  $d$  – размер нанокристалла.

При включении уравнений (1.2) и (1.3) в (1.1), получаем полную форму зависимости ширины запрещенной зоны от состава, с учетом размера КТТР:

$$E_g^{КТТР}[x, d] = x \left( E_g^{CdSe} + \frac{1,83}{d^{1,06}} \right) + (1 - x) \left( E_g^{ZnSe} + \frac{2,08}{d^{1,19}} \right) - 0,35x(1 - x), \quad (1.4)$$

Важно отметить, что зависимость, описанная уравнением (1.4), получена авторами для трехкомпонентных КТТР, обладающих длиной волны максимума эмиссии в диапазоне 534-620 нм при фиксированном соотношении аниона и металлических компонентов твердого раствора [21].

Для трехкомпонентных КТТР с общим катионом наблюдается выражено нелинейная зависимость оптических свойств от соотношения анионных компонентов, причем итоговый пик ФЛ может находиться в области, недостижимой путем изменения размера нанокристалла исходных полупроводниковых компонентов. Данный эффект также известный как «оптическое искривление», был объяснен А. Зангером с коллегами в 2000 году [24,25]. К причинам возникновения эффекта «оптического искривления» авторы относят разность атомных радиусов и электроотрицательности анионов, а также разность параметров элементарной ячейки бинарных полупроводниковых компонентов, входящих в состав твердого раствора.

Для четырехэлементных КТТР, за счет совокупного влияния вышеописанных эффектов возможно изменять длину волны максимума ФЛ во всем видимом диапазоне излучения. Однако коротковолновый диапазон ФЛ (до 475 нм) труднодостижим, ввиду возрастания числа степеней свободы при добавлении еще одного компонента в систему. Помимо влияния только соотношений полупроводниковых компонентов следует также учитывать и прочие факторы, такие как кинетика формирования полупроводниковых

компонентов, температура нуклеации и сплавления, размер нанокристалла и, соответственно, время синтеза [26–28,6,29–31].

Влияние размерного эффекта остается значительным для КТТР. С увеличением времени синтеза рост нанокристаллов и сплавление полупроводниковых компонентов происходит одновременно, что компенсирует изменение ширины запрещенной зоны [21]. Вторым фактором – термодинамическое ограничение скорости нуклеации. Например, при синтезе четырехэлементных КТТР состава  $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}$ , число исходных центров нуклеации зависит от количества реагента кадмия. Поскольку энергия связи олеата кадмия (57 ккал/моль) ниже, чем у олеата цинка (71 ккал/моль), энтальпия активации нуклеации для CdSe и CdS ниже, чем для ZnSe и ZnS, что приводит к формированию фазы халькогенидов кадмия раньше фазы халькогенидов цинка [32]. На стадии взрывной нуклеации происходит формирование центров эквивалентно количеству ионов Cd, а сплавление и размерный эффект компенсируют изменение ширины запрещенной зоны в соответствии с термодинамическим оптимумом для данной системы полупроводников. Структура  $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}$  имеет тетраэдрическую кристаллическую решетку и по мере сплавления происходит формирование твердого раствора замещения, в котором ионы кадмия частично замещаются ионами цинка (Рисунок 4) [33–35].

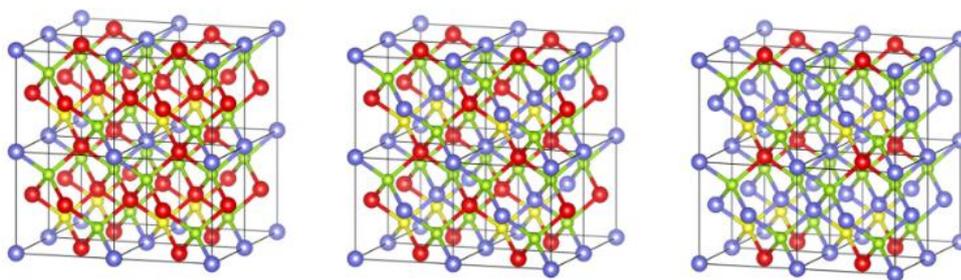


Рисунок 4. Модельная кристаллическая структура  $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}$ , в которой (x:y) равны (0,25:0,25), (0,5:0,25) (0,75:0,25) соответственно, атомы Cd, Zn, S и Se выделены красным, синим, желтым и зеленым цветом соответственно [34].

С целью выравнивания химических потенциалов системы и упрощения контроля ширины запрещенной зоны путем изменения соотношений исходных реагентов применяют соответствующие инертные некоординационные растворители (например парафиновое масло) [33,36,37].

Эффективным способом контроля фотоэлектрических свойств четырехэлементных КТТР за счет контроля размерного эффекта может быть применение различных координационных лигандов и ко-лигандов [37,38], а также изменение их концентрации в растворе. Для трехкомпонентных КТТР известен эффект значительного изменения ширины запрещенной зоны даже в случае применения одинакового лиганда, но введения его на разных этапах синтеза [21].

Также для четырехэлементных наноструктур на основе твердых растворов, полученных методом химического осаждения из газовой фазы известен способ контролируемого изменения ширины запрещенной зоны во всей видимой области спектра. Он связан с изменением морфологии наноструктур (от нанонитей до наноплит) [39–41].

Учитывая вышеперечисленные особенности, можно заключить, что несмотря на распространенный тезис о возможности изменения ширины запрещенной зоны без изменения физического размера нанокристалла, для четырехэлементных КТТР влияние размерного эффекта значительно. Получение серии четырехэлементных КТТР, обладающих эмиссией во всем видимом спектральном диапазоне, путем изменения соотношения исходных реагентов возможно только при учете размеров наночастиц.

Применение КТТР в качестве ФЛ-метки в химическом и биохимическом анализе часто сопряжено с необходимостью обеспечения их коллоидной стабильности в водных средах. Существует ряд водных систем, в которых коллоидные КТТР применяют для снятия ограничений рН-метрии в сложных матрицах [42,43], в качестве фотокатализаторов [16,44–46], для

биовизуализации тканей и клеток [47–49], а также в качестве компонентов сенсоров [50–52].

Хотя существует ряд методик, позволяющих синтезировать КТТР непосредственно в водной фазе [53–55], высокотемпературный металлоорганический синтез предпочтительнее, поскольку позволяет добиться меньшей дисперсии коллоидных и фотоэлектрических свойств, а также осуществлять более точный контроль данных свойств. Также, процедуры сплавления полупроводников и отжига, с целью устранения дефектов кристаллической структуры реализуются при температуре выше кипения воды, что накладывает ограничения на применимость гидротермальных синтезов за счет усложнения методик и применения дополнительного оборудования.

Кроме того, процесс модификации поверхности КТТР позволяет не только изменить полярность целевой среды, но и придать необходимые химические свойства за счет прививки функциональных групп. Также процесс модификации поверхности ФЛ наночастиц часто сопряжен с изменением фотоэлектрических свойств. Таким образом, модификация поверхности КТТР является важным инструментом контроля коллоидных и оптических свойств, расширяя область применения получаемых наночастиц.

### **1.3. Методы модификации поверхности КТТР**

Способы модификации поверхности КТТР аналогичны прочим типам КТ. Их можно разделить на четыре группы методов:

- методы инкапсуляции;
- методы силанизации;
- метод покрытия амфифильными молекулами;
- метод лигандного обмена.

В данной классификации мы рассматриваем методы, предназначенные для придания в первую очередь гидрофильных свойств поверхности КТ, изначально покрытых неполярными органическими лигандами.

### 1.3.1. Методы инкапсуляции

Методы инкапсуляции КТ основаны на включение наночастиц в матричные структуры без изменения свойств их поверхности. Такие методы предполагают минимальное воздействие на структуру КТ и, как следствие, сохранение их фотоэлектрических свойств. В случае применения КТ для биовизуализации часто применяют инкапсуляцию в мицеллы, липосомы (двуслойные искусственные фосфолипидные везикулы) [56–58] и полимерные микрокапсулы (Рисунок 5) [59–61].

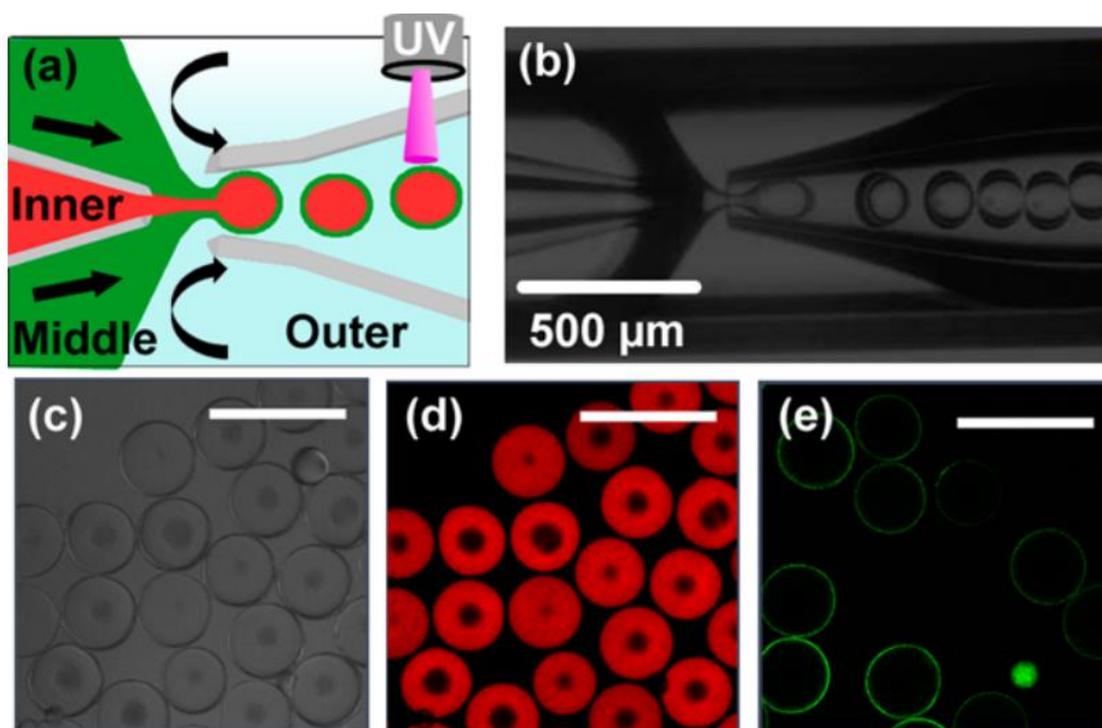


Рисунок 5. Схема формирования полимерных микрокапсул (а), микроскопический снимок микрофлюидного капиллярного устройства для получения микрокапсул (b) и самих микрокапсул с включением КТ (с), снимок под УФ излучением микрокапсул содержащих КТ (d) и без включения КТ, меченых флуоресцентным красителем (e) [61].

Формирование микрокапсул происходит за счет эффекта компенсации поверхностного натяжения двухфазной системы. Общий принцип данных

методов заключается в формировании капсул с изначальным включением или последующим захватом наночастиц во внутренний объем или мембрану. К преимуществам данных подходов можно отнести биосовместимость и локальное концентрирование источников ФЛ в малом объеме, что позволяет применять данные структуры для визуализации единичных микроорганизмов и живых клеток [62,63].

### *1.3.2. Методы силанизации*

Процесс силанизации КТ основан на формировании трехмерной полимерной сферы из аморфного диоксида кремния на поверхности наночастицы. Химический механизм силанизации заключается в контролируемом щелочном гидролизе алкоксисиланов и последующей поликонденсации продуктов гидролиза. За счет электростатического взаимодействия формирование первичных центров поликонденсации скоординировано на поверхности КТ, что приводит к формированию сферической оболочки диоксида кремния непосредственно вокруг наночастицы.

Исторически первым методом силанизации считают метод Штобера, опубликованный в 1968 году, основанный на контролируемом гидролизе алкоксисиланов в водно-спиртовой среде [64]. Поскольку в методе Штобера рост силоксановой оболочки происходит во всем объеме реакционной смеси, получение монодисперсных наночастиц осложнено. На сегодняшний день актуален метод обратной микроэмульсии, подразумевающий ограничение сферы реакции путем формирования водных мицелл, стабилизированных ПАВ в объеме органического растворителя. Размер частиц, полученных методом обратной микроэмульсии ограничен диаметром водных мицелл и варьируется путем изменения количества вводимых алкоксисиланов и подбором соответствующей пары ПАВ и органического растворителя [65–68]. Схема метода представлена на Рисунке 6.

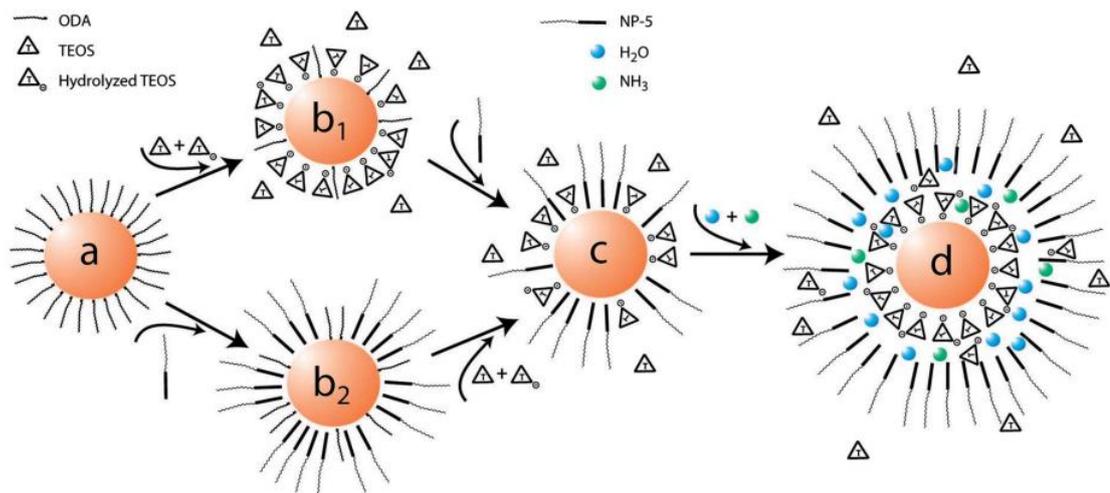


Рисунок 6. Схема силанизации КТ методом обратной микроэмульсии [69].

Помимо придания поверхности КТ гидрофильных свойств, силанизация позволяет обеспечить КТ функциональную активность за счет включения замещенных производных алкоксисиланов в реакцию. Применение замещенных алкоксисиланов накладывает стерическое ограничение на процесс поликонденсации и влияет на морфологию силоксанового слоя, поэтому их введение в сферу реакции часто осуществляют на финальных стадиях гидрофиллизации, после формирования первичной силоксановой оболочки [70,71].

Силанизацию формально можно отнести к методам инкапсуляции, однако в отличие от прочих приведенных методов, процесс силанизации оказывает значительное влияние на оптические свойства КТ [72,73]. К преимуществам методов силанизации можно отнести высокую коллоидную и химическую стабильность получаемых наночастиц ввиду химической инертности и выраженного отрицательного заряда силоксановой оболочки, даже без применения функциональных заместителей [74,75].

### 1.3.3. Метод покрытия амфифильными молекулами

Метод основан на применении молекул, обладающих как гидрофобными, так и гидрофильными фрагментами. Механизм формирования новой лигандной оболочки подразумевает координацию молекул-

модификаторов вокруг КТ за счет образования координационных связей между исходными лигандами и гидрофобными фрагментами амфифильных молекул. Гидрофильность КТ достигается за счет полярных фрагментов молекул-модификаторов. В качестве модификаторов применяют алкилированные карбоксикислоты [76], одноцепочечные и браш-полимеры [77,78], дендримеры [79,80] и модифицированные фосфолипиды [81] (Рисунок 7).

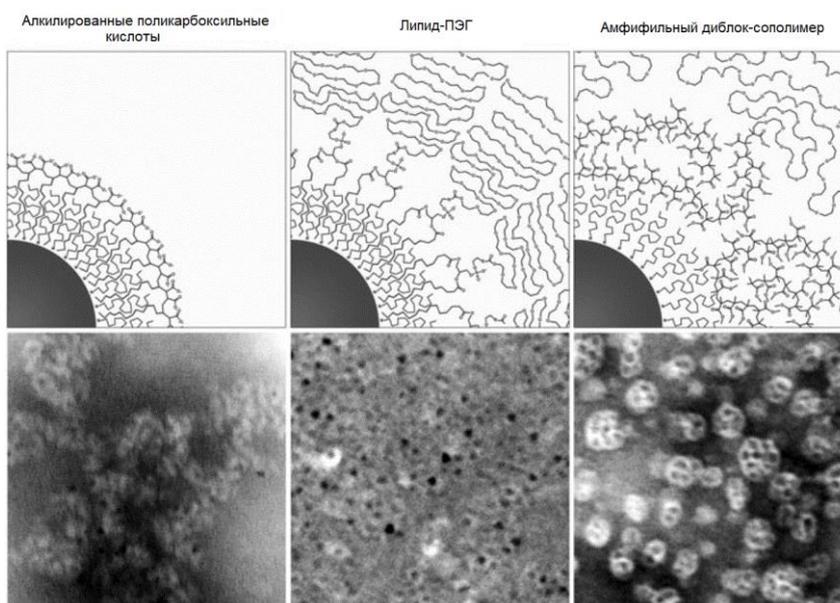


Рисунок 7. Примеры применяемых амфифильных молекул и соответствующие снимки просвечивающего электронного микроскопа [76].

Минимальное воздействие на исходный лигандный слой и отсутствие заряженных функциональных групп лигандного слоя у поверхности КТ способствует сохранению оптических свойств после гидрофилизации. Формирование тонкой неполярной фазы вокруг первичного лигандного слоя КТ препятствует проникновению окислителей к люминесцентному ядру КТ, что увеличивает период стабильности оптических и коллоидных свойств наночастиц, покрытых амфифильными молекулами. Однако ввиду равновесной сорбции и десорбции амфифильных молекул в водном коллоиде затруднена очистка получаемых наночастиц от избытка стабилизирующего лиганда без ухудшения коллоидных свойств [82–85].

#### 1.3.4. Метод лигандного обмена

Наиболее простым и изученным способом модификации поверхности КТ является метод лигандного обмена. Метод основан на замещении исходных гидрофобных лигандов КТ бифункциональными молекулами, содержащими группу, имеющую большее химическое сродство к поверхности наночастицы, чем исходный лиганд, и полярную группу, обеспечивающую коллоидную стабильность КТ в водной среде [86–88].

Применяемые для стабилизации наночастиц лиганды можно разделить на три группы по типу связи с поверхностью КТ: L-, X- и Z-тип. Лиганды L-типа представляют собой нейтральные двухэлектронные доноры с неподеленной электронной парой, координирующиеся у металлических атомов поверхности нанокристалла. Примерами лигандов L-типа являются амины ( $\text{RNH}_2$ ), фосфины ( $\text{R}_3\text{P}$ ) и фосфин-оксиды ( $\text{R}_3\text{PO}$ ).

Лиганды X-типа в нейтральной форме имеют нечетное количество электронов валентной оболочки и образуют ковалентную связь с участием электрона из поверхностного атома КТ. На практике такие связи часто расщепляются по гетеролитическому механизму, образуя ионы с завершённой электронной оболочкой. Таким образом, лиганды X-типа могут либо нейтральными радикалами, связывающими нейтральные участки поверхности (каждый с неспаренным электроном), либо одновалентными ионами, связывающимися с противоположно заряженными участками на поверхности КТ. Примеры лигандов X-типа включают карбоксилаты ( $\text{RCOO}^-$ ), тиолаты ( $\text{RS}^-$ ) и фосфонаты ( $\text{RPO}(\text{OH})\text{O}^-$ ), а также неорганические ионы (такие как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{InCl}_4^-$ ,  $\text{AsS}_3^{3-}$ ). Нуклеофильные лиганды L- и X-типа связываются с электрофильными участками поверхности, обладающими выраженной кислотностью Льюиса, например с недостаточно координированными ионами металлов на поверхности КТ.

Поверхность халькогенидов металлов, оксидов и других компонентов КТ также содержат основные центры Льюиса. Эти участки могут

взаимодействовать с лигандами Z-типа по электрон-акцепторному механизму. Примерами лигандов Z-типа являются  $Pb(OOCR)_2$  и  $CdCl_2$  [89–96].

Типичные процедуры лигандного обмена разделяют на однофазные (гомогенные) и гетерофазные (гетерогенные). Общий принцип заключается в замещении исходных лигандов молекулами-модификаторами, а затем выделении гидрофилизированных наночастиц из исходного растворителя. В случае гомогенных процедур продукт гидрофизации отделяют путем осаждения как с добавлением коагулянта, так и без. Реализация гомогенного подхода возможна, если молекулы-модификаторы обладают достаточной растворимостью в неполярной среде. В случае гетерогенной гидрофизации наночастицы переходят в полярный растворитель по мере замещения исходных лигандов, после чего фазу исходного растворителя, содержащего побочные продукты реакции, удаляют. Гетерогенные процедуры гидрофизации КТ часто требуют дополнительной стадии очистки получаемого продукта, ввиду наличия ограниченной взаимной растворимости водной и полярной фазы, или растворимости побочных продуктов реакции в водной среде [97–101].

Поверхностные лиганды могут напрямую влиять на волновую функцию электрона в полупроводниковом ядре и, как следствие, на оптические, электрические, магнитные и каталитические свойства КТ [102]. Поверхностные атомы с неполной координацией часто вносят вклад в набор электронных состояний электрона. Эти локализованные состояния являются ловушками для фотогенерируемых носителей заряда (электронов или дырок), что приводит к снижению эффективности ФЛ. Связывание между поверхностным атомом КТ и граничной орбиталью лиганда создает новый набор связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей. Образование прочной ковалентной связи между поверхностным атомом и лигандом смещает энергии орбиталей за пределы запрещенной зоны и очищает

запрещенную зону от состояний-ловушек, что обуславливает эффект пассивации КТ лигандным слоем [103].

Пассивация поверхности при связывании лиганда – распространенное, но не гарантированное явление: некоторые лиганды создают новые электронные состояния в запрещенной зоне и увеличивают скорость безызлучательной релаксации: например, алкантиоловые лиганды подавляют ФЛ КТ состава CdSe за счет захвата дырок [104]. Лиганды также могут влиять на абсолютную энергию электронных состояний КТ. Молекула лиганда, связанная с поверхностью КТ, генерирует электрический диполь. Если диполи направлены к центру КТ, потенциал электрического поля смещает все энергетические уровни вниз, а в противном случае – наоборот [105].

Наиболее часто применяемая группа стабилизирующих лигандов – моно- и бидентатные тиолы. Ввиду высокого сродства тиольной группы к поверхности полупроводников, простоты применяемых протоколов гидрофиллизации и вариативности алкильной цепи тиольная гидрофиллизация применяется для широкого ряда КТ. Однако существуют некоторые недостатки коллоидной стабильности и оптических свойств КТ, модифицированных тиолами, что связано в первую очередь со структурой применяемых лигандов [104,106,107].

Несмотря на недостатки, применение тиольных лигандов является перспективным направлением, поскольку подбор соответствующего модификатора позволяет получать наночастицы, стабильные в водных средах и обладающие функциональной активностью. Размер получаемых наночастиц изменяется незначительно ввиду образования мономолекулярного лигандного слоя, что позволяет применять полученные КТ в ряде аналитических методов, основанных на переносе энергии и химическом взаимодействии с поверхностью нанокристалла. Зависимость оптических свойств КТ, модифицированных тиолами, является хорошим заделом для разработки сенсорных систем на их основе [42,108–112]. При этом методики

гидрофилизации для большинства тиольных молекул являются универсальными.

#### **1.4. Аналитические системы на основе контролируемого изменения фотолюминесценции**

##### *1.4.1. Системы ферментативной генерации тушителя ФЛ*

Взаимодействие поверхности фотолюминесцентных объектов с компонентами окружения (молекулами, ионами, радикалами, наночастицами) может приводить к резкому изменению их эмиссионных свойств [113,114]. В случае КТ, степень такого изменения в основном определяется лигандным слоем: толстая и инертная оболочка может эффективно экранировать ядро КТ, тогда как короткоцепочечные лиганды или пористые оболочки повышают восприимчивость к воздействию окружающей среды [115]. В многочисленных работах показано, что контролируемое изменение ФЛ (чаще всего – тушение) может быть успешно использовано в различных аналитических системах [116–118]. В частности, в некоторых опубликованных примерах изменение ФЛ индуцируется продуктом ферментативной реакции, в то время как другие компоненты тестируемого образца не оказывают существенного влияния на оптические свойства [119]. Такие форматы анализа могут быть применены для определения как активности фермента, так и концентрации субстрата или ингибиторов фермента. Количественный анализ основан на зависимости количества аналита от интенсивности ФЛ.

Актуальный на сегодняшний день список аналитических систем, основанных на контролируемом изменении ФЛ в результате ферментативной реакции представлен следующими примерами: окисление глюкозы глюкозооксидазой (ГО) для количественного определения глюкозы [114,120,121], гидролиз ацетилхолина ацетилхолинэстеразой с последующим окислением холина, катализируемым холиноксидазой для определения ацетилхолина, фосфорорганических и карбаматных пестицидов [122–124]; окисление мочевой кислоты уриказой (определение мочевой кислоты)

[119,125], катализируемый уреазой гидролиз мочевины (определение мочевины) [126,127]; окисление аскорбиновой кислоты аскорбат-оксидазой (определение биомаркеров рака, аналитическим сигналом служит ФЛ полидопаминовых наночастиц, ингибируемая путем растворения нанохлопьев  $MnO_2$  в случае отсутствия в пробе целевого аналита) [128]; фермент-индуцированный гидролиз пирофосфатазы (определение активности пирофосфатазы) [129]. Спектр представленных систем достаточно разнообразен, однако большинство из них имеют общую архитектуру. Концептуальным преимуществом аналитических систем на основе контролируемого тушения ФЛ является возможность их реализации в форматах тест-анализа или оптического сенсора, пригодных для эксплуатации неквалифицированным персоналом и не требующих трудоемкой тщательной пробоподготовки и сложного специализированного оборудования, в отличие от традиционно применяемых методов, к которым относятся высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, а также электрохимические методы анализа.

#### *1.4.2. Форматы анализа, основанные на ферментативном тушении ФЛ КТ*

Большинство опубликованных к настоящему времени примеров ферментных флуоресцентных анализов основаны на гомогенных системах, т.е. все компоненты системы, включая фермент и КТ находятся в виде стандартизированных водных коллоидов, а сам анализ осуществляется непосредственно при смешении компонентов системы с анализируемой пробой. Гетерогенные варианты подобных систем основаны на том, что часть реагентов (например, фермент или КТ) или все компоненты сенсорной системы (КТ и необходимые ферменты и субстраты) иммобилизованы на различных матрицах. Основными преимуществами гетерогенных систем являются минимизация расхода реагентов и отходов, удобство хранения и транспортировки, отсутствие этапа подготовки реагентов, минимальные

требования к квалификации и инструментарию для их практического использования [125,130]. Гетерогенные форматы в целом считаются более приближенными к реальным условиям применения по сравнению с гомогенными и с большей вероятностью осуществимы в формате высокоэффективных тест-систем [131]. Реализованные примеры гетерогенных систем на сегодняшний день представлены следующими форматами: бумажная хроматография; пленочные тесты, изготовленные методами послойной сборки или электроспиннинга [130]; наногибриды, полученные методом золь-гель инкапсуляции [120].

Тест-системы, основанные на бумажной хроматографии как правило, недороги, просты в изготовлении и использовании. Кроме того, бумага позволяет водным средам перемещаться внутри ее волокнистой матрицы за счет капиллярного действия, что исключает необходимость принудительной прокачки жидкостей через аналитическое устройство. Подход послойной сборки широко популярен благодаря своей простоте, экономичности и универсальности [130]. Дополнительным преимуществом таких тест-систем является возможность их применения в формате массива для быстрого и высокоэффективного скрининга [132]. К преимуществам нанокompозитных пленок, полученных методом электроспиннинга, относят непрерывность производства, большую удельную поверхность и высокая пористость структуры [131]. К ограничениям гетерогенных форматов можно отнести уменьшение ФЛ КТ после иммобилизации и затрудненную диффузию целевого аналита через твердую матрицу, осложняющую доступ к поверхности КТ [133].

#### *1.4.3. Виды КТ в системах каталитического тушения ФЛ*

В большинстве опубликованных тест-систем применяют гидрофильные КТ, стабилизированные простыми тиолами, например тиогликолевой (ТГК), 3-меркаптопропионовой (МПК), меркаптосукциновой кислотами или глутатионом. Наиболее распространенными видами КТ в аналитических

системах на основе ферментативного тушения ФЛ являются составы CdTe, CdS, CdSe/ZnS и ZnS легированные ионами Mn.

КТ состава CdSe получают методом высокотемпературного металлоорганического синтеза в высококипящих инертных органических растворителях. Поскольку КТ CdSe нуждаются в пассивации поверхности, их обычно покрывают оболочкой из полупроводника с более широкой полосой пропускания для защиты фотогенерируемых экситонов и увеличения квантового выхода ФЛ [134,135]. Для аналитического применения КТ CdSe/ZnS гидрофилизируют, чаще всего методом лигандного обмена.

КТ состава CdTe чаще получают низкотемпературным способом в водной среде без необходимости проведения дополнительных этапов функционализации, которые обычно сложны, трудоемки и могут влиять на КВ ФЛ и коллоидную стабильность QDs [133]. Такие КТ обладают длительным периодом коллоидной стабильности в водной среде и способны излучать свет в расширенном диапазоне длин волн, по сравнению с КТ состава CdSe/ZnS. Кроме того, они имеют хорошо пассивированную поверхность по сравнению с другими бинарными КТ на основе халькогенидов кадмия, поэтому их часто используют без дополнительной оболочки из широкозонного полупроводника. Причисленные преимущества объясняют тот факт, что именно КТ CdTe применяют в большинстве тест-систем, основанных на ферментативном тушении ФЛ КТ.

Отдельного внимания заслуживают КТ состава ZnS:Mn, поскольку относятся к фосфоресцентным, а не флуоресцентным наночастицам. Основным преимуществом аналитических систем на их основе является возможность отделения фонового сигнала от биологических жидкостей за счет применения методов детекции замедленной люминесценции [136]. В результате применение фосфоресцирующих КТ ZnS:Mn позволяет значительно повысить точность анализа и увеличить отношение сигнал/шум [137]. Кроме того, такие КТ обладают потенциально более низкой

цитотоксичностью по сравнению с КТ на основе кадмия, что делает их более перспективными для практического применения в биоанализе [138].

В некоторых биоаналитических системах используют КТ ковалентно связанные с ферментом. В этом случае КТ выступают одновременно в роли метки и подложки для сорбции биомолекул [139]. Показано, что сорбция ферментов на поверхность КТ может улучшить стабильность ферментов за счет подавления частичной денатурации белка, а также повысить ферментативную активность за счет предотвращения возможной агрегации свободных ферментов [140]. На момент начала диссертационного исследования примеров применения КТ на основе твердых растворов в аналитических системах на основе ферментативного тушения ФЛ обнаружено не было.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Оборудование и материалы

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV–1800» (Shimadzu, Япония), спектры флуоресценции растворов регистрировали на флуориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies Inc., Австралия).

Измерения поглощения и люминесценции в микропланшете осуществляли в гибридном многорежимном ридере Synergy H1 (BioTek Instruments, США).

ИК-спектры получали с использованием ИК-Фурье спектрометра с приставкой нарушенного внутреннего полного отражения ФТ–801 (ООО НПФ «Симекс», г. Новосибирск, Россия) с шагом съемки  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Оценку времени жизни люминесценции осуществляли при помощи модульного аппаратно-программного комплекса Horiba DeltaPro (Horiba Scientific, Британия) с диодным источником излучения 359 нм NanoLED (Horiba Scientific, Британия), и нейтральным отражающим фильтром из кварцевого стекла OD2 (Thorlabs, США) для обработки данных и расчетов использовали программное обеспечение EzTime, кривые затухания фотолюминесценции КТ аппроксимировали трехэкспоненциальной функцией.

Изображения КТ для оценки морфологии и размера получали при помощи просвечивающего электронного микроскопа LIBRA 120 (Carl Zeiss, Германия).

Элементный анализ состава нанокристаллов осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором Tescan MIRA II LMU (Tescan, Чехия).

Рентгенофазовый анализ осуществляли с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия), для регистрации дифрактограмм применяли  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, кремниевую подложку, параболическое зеркало Гёбеля (AXO Dresden GmbH, Германия) и позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R1D с 640 каналами (Dectris, Швейцария) с дискретностью  $2\theta$   $0.0144^\circ$ , сечение фокусного излучения:  $2 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мм}$ .

Высокотемпературный синтез КТТР проводили в инертной атмосфере с использованием мягкого колбонагревателя (ESF-4140), подключенного к термоконтроллеру (Arcom D-44-110) с гибкой термопарой (ТХК (L)).

Математические расчеты проводили с использованием программного обеспечения Origin Pro 2018 (OriginLab Co., США).

## 2.2. Методики и реагенты

### 2.2.1. Синтез КТТР $\text{CdZnSeS}$

#### Реагенты:

Аргон ВЧ (ГОСТ 10157–79, ООО «Миан-газ»); ацетат кадмия ( $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ , 99,99% Merck); ацетат цинка ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ , 99,99% Merck); стеарат цинка ( $\text{Zn}(\text{St})_2$ , 90% Merck); сера ромбическая (х.ч., Реахим); селен серый (99%, Merck); триоктилфосфин (ТОФ, 90%, Merck); 1-октадецен (ОДЕ, 90%, Merck); олеиновая кислота (ОК, 93%, Merck); прочие растворители и реагенты чистотой не ниже ч.д.а.

#### Получение прекурсоров синтеза:

Приготовление, хранение и прочие операции со всеми полученными прекурсорами проводили в инертной атмосфере аргона. Хранение прекурсоров осуществляли в изолированном боксе в присутствии осушителя (силикагеля). После приготовления с соблюдением описанных условий срок

хранения полученных прекурсоров не превышает одного года. Схема установки для синтеза прекурсоров и наночастиц представлена на Рисунке 8.

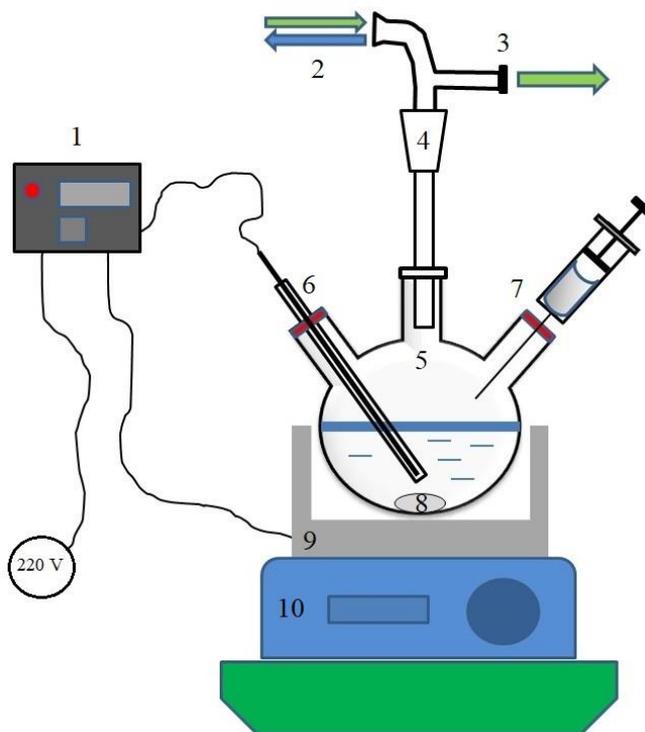


Рисунок 8. Схема установки для синтеза, применяемой в работе: термоконтроллер (1); система подачи / откачки газа (2); газоотводный клапан (3); воздушный холодильник (4); трехгорлая колба (5); гибкая терморпара (6); инъекционная мембрана (7); якорь магнитной мешалки (8); мягкий колбонагреватель (9); магнитная мешалка (10).

Прекурсор серы: представляет собой 1.5 М раствор серы в ТОФ. Для приготовления, навеску серы 0.144 г помещали в пластиковый тубус с винтовой крышкой, туда же добавляли 3 мл ТОФ. Полученную суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне (40 кГц) в течение 30–60 мин до полного растворения вещества.

Прекурсор селена: представляет собой 1.5 М раствор селена в ТОФ. Для приготовления, навеску Se 0.354 г и 3 мл ТОФ помещали в трехгорлую колбу и нагревали при интенсивном перемешивании в инертной атмосфере при температуре 250 °С в течение одного часа или до полного растворения порошка.

Прекурсор оболочки ZnS: представляет собой суспензию  $Zn(St)_2$  в

ОДЕ. Для приготовления, навеску  $Zn(St)_2$  300 мг смешивали с 2 мл ОДЕ. Поскольку  $Zn(St)_2$  не растворяется в ОДЕ, непосредственно перед инъекцией суспензию необходимо тщательно перемешать.

#### Синтез ядер $CdZnSeS$ :

Синтез ядер КТТР состава  $CdZnSeS$  осуществляли согласно методике высокотемпературного металлоорганического инъекционного синтеза, опубликованного в работе [141]. Навеску ацетата кадмия 6 мг и ацетата цинка 112 мг помещали в трехгорлую колбу объемом 50 мл, затем добавляли 2,3 мл ОК и 5 мл ОДЕ. Реакционную смесь нагревали до  $150^\circ C$ , откачивая газовую смесь из реакционной среды при помощи однокольцевого масляного вакуумного насоса (остаточное давление не более 0,3 Па) в течение 1,5 часов для удаления избытка воды, примесей и уксусной кислоты, образующейся в результате замены ацетат-ионов на олеиновую кислоту. После дегазации систему заполнили аргоном и подняли температуру до  $310^\circ C$ . После установления заданной температуры в колбу инжесктировали 0,5 мл смеси прекурсоров селена и серы в пропорции 1:1. Колбу выдерживали в течение 1-10 мин при температуре, установившейся после инъекции, для завершения формирования ядра. После завершения синтеза реакционную смесь разбавляли 3 мл толуола и полученные наночастицы осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут с добавлением 3 мл этанола. Осажденные ядра  $CdZnSeS$  диспергировали в толуоле до итогового объема 2,5 мл.

#### Наращивание оболочки $ZnS$ :

Для покрытия ядра  $CdZnSeS$  оболочкой  $ZnS$  использовали 0,6 мл предварительно смешанного прекурсора оболочки  $ZnS$  (2 мл ОДЕ, 300 мг  $Zn(St)_2$  и 0,2 мл прекурсора серы). Сразу после завершения стадии формирования ядра, не нарушая герметичности системы, в реакционную смесь по каплям через иглу вводили указанное количество прекурсора оболочки. Через 3 мин реакцию образования оболочки останавливали путем

закалки, остужая колбу до 200°C потоком воздуха, а затем опуская колбу в емкость с водой (25°C). Процедура осаждения и очистки полученных наночастиц была аналогична очистке непокрытых ZnS ядер, но с дополнительным введением ацетона для предотвращения образования стойкой эмульсии за счет избытка стеарата в реакционной смеси.

### *2.2.2. Методики силанизации*

#### Реагенты:

Полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир (Brij L4, Merck), полиоксиэтилен (5) нонилфениловый эфир (IgepalCO-520, Merck), полиоксиэтилен (5) нонилфениловый эфир (Synperonic NP5, Merck), бис(2-этил-1-гексил)сульфосукцинат натрия (Aerosol OT, Merck), тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, Merck), бидистиллированная вода, прочие растворители и реагенты чистотой не ниже ч.д.а.

#### Методика обратной микроэмульсии для жидких ПАВ:

В стеклянную емкость с винтовой крышкой объемом 4 мл помещали 2 мл дисперсионной среды (гексан, циклогексан или изооктан) и 640 мкл ПАВ (Brij L4, IgepalCO-520 или Synperonic NP5). Отбирали объем коллоида КТТР в толуоле, содержащего порядка 10 мг наночастиц в пересчете на сухое вещество, осаждали наночастицы центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут с добавлением 50 мкл этанола. Затем осадок сушили на воздухе и растворяли в 100 мкл выбранной дисперсионной среды. Емкость с реакционной смесью закрепляли на магнитной мешалке со скоростью перемешивания не менее 300 об/мин и добавляли в реакционную смесь полученный на предыдущем этапе коллоид КТТР. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 20 мин, затем вносили 3% раствор аммиака и оставляли на час при перемешивании для формирования обратной микроэмульсии. После образования микроэмульсии, добавляли 10 мкл ТЭОС и оставляли перемешиваться на 2 суток до полного

завершения процессов гидролиза и поликонденсации. После образования оболочки диоксида кремния на поверхности нанокристаллов, мицеллы разрушали добавлением избытка этилового спирта (1 мл на 2 мл микроэмульсии). Полученные наночастицы осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут, промывали в 1 мл выбранной дисперсионной среды механически дробя осадок для удаления молекул ПАВ из пор диоксида кремния, затем повторяли центрифугирование и промывку дважды в 1 мл этанола, после чего полученный осадок растворяли в 1 мл бидистиллированной воды.

#### Методика обратной микроэмульсии для Aerosol OT:

Готовили раствор Aerosol OT с концентрацией 1 М в дисперсионной среде (гексан, циклогексан или изооктан). Учитывая вязкую консистенцию и высокую адгезию ПАВ Aerosol OT, взвешивание осуществляли непосредственно в емкости для приготовления раствора, в целях осуществления полного количественного переноса ПАВ. В стеклянную емкость с винтовой крышкой объемом 4 мл помещали 2 мл приготовленного раствора. Очистку КТТР и прочие шаги осуществляли аналогично методике для жидких ПАВ.

#### 2.2.3. Методика инкапсуляции в амфифильный полимер

##### Реагенты:

Поли(малеиновый ангидрид-альт-1-октадецен) (ПМАО, Merck), О-(2-аминопропил)-О'-(2-метоксиэтил) полипропиленгликоль (Джеффамин М1000, Huntsman), фосфатно-солевой буферный раствор (таблетки для приготовления раствора, ФСБ, Merck), гидроксид натрия (х.ч., ЭКОС), прочие растворители и реагенты чистотой не ниже ч.д.а.

##### Методика синтеза амфифильного полимера

Навеску Джеффамин М1000 2.3 г помещали в стеклянную банку объемом 20 мл, затем добавляли 13 мл хлороформа и перемешивали до

полного растворения вещества при комнатной температуре. Порошок ПМАО массой 1 г помещали в трехгорлую колбу, затем по каплям добавляли раствор Джеффамин M1000 через шприц. При этом порошок быстро растворялся в добавляемой смеси. Продували реакционную смесь аргоном в течение 20 мин при перемешивании, затем поднимали температуру до 60°C, а режим продувания инертного газа переключали на режим давления сверху. Реакционную смесь 1 ч выдерживали при 60°C, затем нагревание отключали, колбу запечатывали под инертной атмосферой и оставляли полученный раствор перемешиваться на сутки.

#### Методика инкапсуляции в амфифильный полимер

Отбирали объем толуольного коллоида КТТР, содержащий 20 мг в пересчете на сухое вещество. Наночастицы осаждали добавлением 200 мкл этанола и центрифугированием при 5000g в течение 5 минут. Супернатант сливали, осадок сушили на воздухе в течение 30 минут и растворяли в хлороформе объемом 200 мкл. В круглодонную колбу помещали 7 мл хлороформа, к нему добавляли 114 мкл полученного раствора амфифильного полимера и подготовленный раствор КТТР. Смесь оставляли на магнитной мешалке на сутки, затем добавляли 7 мл NaOH 0.03 М и продолжали перемешивать в течение часа. При изначальном смешивании образовывалась молокообразная эмульсия, которая медленно расслаивалась на две фазы при мягком перемешивании на магнитной мешалке. Затем колбу подключали к вакуумному насосу и, не прекращая перемешивание, начинали аккуратно выпаривать фазу хлороформа. Спустя 10 минут вакуумирования колба сильно остывала, на стенках образовывался конденсат, а выделение пузырей замедлялось. Колбу подогревали на водяной бане до комнатной температуры, после чего выделение пузырей возобновлялось до полного удаления фазы хлороформа из смеси. При соблюдении всех вышеперечисленных условий через 60–80 мин после начала вакуумирования раствор становился полностью прозрачным. Полученный раствор концентрировали и переводили в ФСБ (0.01

M, pH 7.4) при помощи целлюлозных фильтров, после чего помещали на хранение при 5–7 °С.

#### *2.2.4. Методики лигандного обмена*

##### Реагенты:

$\alpha$ -липоевая кислота (99%, Merck), тиогликолевая кислота (ТГК, 98%, Merck), 3-меркаптопропионовая кислота (МПК, 99%, Merck), 2-меркаптоэтанол ( $\beta$ МЭ, 98%, Merck), тетрагидроборат натрия ( $\text{NaBH}_4$ , х.ч.), соляная кислота (х.ч.), бидистиллированная вода, прочие растворители и реагенты чистотой не ниже ч.д.а.

##### Методика восстановления $\alpha$ -липоевой кислоты

В пластиковую пробирку с крышкой ( $V=10$  мл) помещали 4 мл  $\text{NaHCO}_3$  (0.25 M) и 0.2 г липоевой кислоты. Кислоту растворяли в УЗ-ванне в течение 20 минут (40 кГц) до состояния гомогенного светло-желтого раствора. Полученный раствор перемещали в трехгорлую колбу при помощи дозатора, а также помещали внутрь якорь магнитной мешалки. К центральному горлу последовательно присоединяли холодильник и мембрану с газоотводной иглой, одно из боковых горл закрывали стеклянной шлифованной пробкой, а второй – мембраной для подачи газа (через иглу). Колбу закрепляли на штативе, начинали перемешивание (300–400 об/мин), в емкость под колбой помещали лед, хладогент и шуп термопары. Реакционную смесь продували аргоном в течение 30-40 минут.

Навеску 0.04 г  $\text{NaBH}_4$  маленькими порциями (10-20 мг) вносили в раствор. При внесении порошка следует убедиться в том, что в колбу исправно поступает аргон, т.к. при гидролизе  $\text{NaBH}_4$  образуется водород. Внесение порошка осуществлялось через боковое горло. Во время внесения порошка продувка аргоном происходила через верхнюю мембрану. Далее, реакционную смесь выдерживали 1 час под атмосферой аргона, на холоду 9°С, все время раствор должен оставаться прозрачным, допускается желтоватый

цвет.

В реакционную смесь приливали 3.3 мл толуола и добавляли по каплям HCl (6 M) до  $\text{pH} \leq 1$  (400 мкл, контроль pH проводили при помощи универсальной индикаторной бумаги, отбирали 10 мкл нижней фазы из реакционной смеси). Затем проводили экстракцию продукта из водной в органическую фазу (в шприце объемом 20 мл). Разделяли фазы в делительной воронке, продукт восстановления локализован в верхней фазе.

#### Методика термического лигандного обмена

25 мкмоль модификатора (ТГК, МПК, βМЭ, свежеполученный раствор ДЛК или смесь вышеперечисленных тиолов) добавляли к 1 мл толуола, содержащего 10 мг КТТР в пересчете на сухое вещество, затем инкубировали в течение 2 часов нагревая до 90 °С на водяной бане. После инкубации гидрофильные КТТР осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g и сушили на воздухе. Полученные осадок диспергировали в минимальном объеме 0,1 M NaOH (до 100 мкл), затем разбавляли бидистиллированной водой до нейтрального pH (7,4, контролировали по универсальной индикаторной бумаге). Полученные водные коллоиды подвергали УЗ-обработке в течение 20 минут для удаления следов органического растворителя и дробления агрегатов.

#### Методика самопроизвольного лигандного обмена

Объем коллоида КТТР в толуоле, содержащий 10 мг КТТР в пересчете на сухое вещество, помещали в пробирку для центрифугирования, добавляли 50 мкл этанола, затем 50 мкл ацетона и выдерживали в течение 5 минут. КТТР осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут и сушили на воздухе. Высушенный осадок растворяли в 200 мкл хлороформа и добавляли 25 мкмоль модификатора (ТГК, МПК, βМЭ, свежеполученный раствор ДЛК или смесь вышеперечисленных тиолов). Полученную смесь инкубировали при температуре окружающей среды в

допустимом диапазоне 5–30 °С в течение 20 минут. Визуальным подтверждением реакции служила опалесценция коллоида, проявляющаяся в течение первых 30 секунд после добавления модификатора, и последующая седиментация наночастиц. После инкубации КТТР осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут и сушили на воздухе. Полученные гидрофильные наночастицы растворяли в 0,1 мл 0,1 М NaOH и разбавляли бидистиллированной водой до общего объема 1 мл

#### Методика УЗ лигандного обмена

Все этапы осуществляли аналогично методике самопроизвольного лигандного обмена, за исключением инкубации. Инкубацию смеси коллоида КТТР в хлороформе осуществляли в ультразвуковой ванне (40 кГц) в течение 20 минут. Дополнительно обрабатывали итоговый водный коллоид КТТР в УЗ ванне в течение 20 минут, аналогично методике термического лигандного обмена.

#### Методика лигандного обмена с УФ-индуцированным разрывом дисульфидной связи

Осаждали наночастицы из объема толуолового коллоида, содержащего 10 мг КТТР в пересчете на сухое вещество центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в течение 5 минут с добавлением 50 мкл этанола. Осадок сушили на воздухе и растворяли в 100 мкл толуола. Готовили раствор 25 мкмоль  $\alpha$ -липоевой кислоты в 400 мкл толуола. Полученный раствор смешивали с коллоидом КТТР, подготовленным на предыдущем этапе, помещали смесь в герметичную кварцевую или стеклянную емкость. Емкость закрепляли под источником УФ-излучения (газоразрядная лампа мощностью 250 Вт, светофильтр УФС-6) и обучали в течение 20 минут. Затем реакционную смесь тщательно перемешивали и количественно переносили в емкость для центрифугирования. КТТР осаждали центрифугированием при относительном ускорении центрифуги 5000g в

течение 5 минут и сушили на воздухе. Полученные гидрофильные наночастицы растворяли в 0,1 мл 0,1 М NaOH и разбавляли бидистиллированной водой до общего объема 1 мл.

#### 2.2.5. Методики расчетов

##### Методика расчета относительного квантового выхода фотолюминесценции

Расчет основан на опубликованной методике [142]. Эталонный раствор определяли исходя из правила, что спектр ФЛ эталона должен полностью перекрывать спектр ФЛ характеризуемого образца. Концентрация эталонных растворов должна соответствовать оптической плотности ( $A$ )  $0,1 \pm 0,01$  в пике.

Расчет относительного КВ ФЛ осуществляли по формуле:

$$\Phi_{\text{обр.}} = \Phi_{\text{эт.}} * \frac{In_{\text{обр.}}}{In_{\text{эт.}}} * \frac{A_{\text{эт.}}^{\lambda}}{A_{\text{обр.}}^{\lambda}} * \frac{n_{\text{обр.}}^2}{n_{\text{эт.}}^2}, \quad (2.1)$$

где  $\Phi_{\text{обр.}}$  – относительный КВ ФЛ образца,  $\Phi_{\text{эт.}}$  – абсолютный квантовый выход эталона,  $In_{\text{эт.}}$  и  $In_{\text{обр.}}$  – интегральная интенсивность ФЛ эталона и образца соответственно,  $A_{\text{эт.}}^{\lambda}$  и  $A_{\text{обр.}}^{\lambda}$  – оптическая плотность на длине волны возбуждения ФЛ эталона и образца соответственно,  $n_{\text{эт.}}$  и  $n_{\text{обр.}}$  – показатель преломления дисперсионной среды эталона и образца соответственно.

##### Методика расчета констант излучательной и безызлучательной рекомбинации

Расчет основан на опубликованной методике [143]. В случае ФЛ рекомбинантной природы электрон быстро захватывается центром рекомбинации и не участвует в безызлучательном процессе, что позволяет представить связь КВ ФЛ с константами излучательной и безызлучательной рекомбинации в виде следующего выражения:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r * \langle \tau \rangle, \quad (2.2)$$

где  $\Phi$  – КВ ФЛ,  $k_r$  и  $k_{nr}$  – константы излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно,  $\langle\tau\rangle$  – среднее время жизни ФЛ.

Из выражения (2.2) следует:

$$k_{nr} = k_r * \left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right), \quad (2.3)$$

Для расчета применяли относительный КВ ФЛ образца, рассчитанный по формуле (2.1), среднее время жизни ФЛ определяли экспериментально.

### ГЛАВА 3. СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CdZnSeS

Коллоидные КТ на основе халькогенидов кадмия, полученные методом высокотемпературного металлоорганического синтеза остаются лидерами по оптическим свойствам несмотря на обилие аналогов. Четырехкомпонентные КТТР состава CdZnSeS/ZnS обладают конкурентными оптическими свойствами при относительно простой и воспроизводимой процедуре синтеза, однако ввиду особенностей строения обладают большей чувствительностью к факторам окружающей среды. Упомянутый эффект накладывает ограничения на номенклатуру применяемых подходов к модификации поверхности с целью придания поверхности КТТР требуемых функциональных и коллоидных свойств, а также ограничивает применимость данных КТТР в агрессивных средах.

Изменение соотношения полупроводниковых компонентов в ядре, образованным твердым раствором четырех компонентов CdSe, CdS, ZnSe и ZnS позволяет изменять длину волны ФЛ КТТР без значимых изменений физических размеров нанокристалла, однако диапазон подобных изменений не охватывает видимый спектр полностью без учета размерного эффекта. Наблюдается тенденция к снижению КВФЛ при значительном отклонении от оптимального соотношения металлических и неметаллических компонентов. Дополнительным инструментом тонкого контроля длины волны ФЛ является процедура наращивания дополнительной оболочки ZnS на ядро состава CdZnSeS. Известно, что нанесение слоя ZnS на поверхность люминесцентного ядра вызывает гипсохромный сдвиг ФЛ, пропорционально его толщине. Также дополнительная оболочка широкозонного полупроводника увеличивает КВ ФЛ за счет снижения числа поверхностных дефектов и создания энергетического зазора, препятствующего релаксации электронов безызлучательным путем при контакте с прочими компонентами коллоида.

В представленной работе мы изучали взаимосвязь параметров синтеза с оптическими и размерными свойствами четырехэлементных КТ состава

CdZnSeS/ZnS с целью определения оптимальных параметров синтеза и рационального диапазона их изменения путем влияния только на соотношения исходно вводимых реагентов. Целью работы являлось определение границ допустимых параметров синтеза, при которых достигается максимально возможная вариативность оптических свойств синтезируемых КТ при сохранении их преимуществ, по сравнению с КТ других типов.

Таким образом, основными задачами этой главы явились:

- 1) определение влияния параметров синтеза на оптические и размерные свойства ядер состава CdZnSeS;
- 2) определение зависимости оптических и размерных свойств от соотношений вводимых реагентов;
- 3) определение взаимосвязи оптических свойств КТТР CdZnSeS и толщины внешней оболочки ZnS;
- 4) выявление возможного диапазона изменения параметров синтеза, с целью воспроизводимого получения стабильных и ярких КТ с заданными оптическими свойствами.

Основные результаты главы подробно изложены в [144].

### **3.1. Синтез ядер CdZnSeS**

Для формирования четырехэлементных ядер состава CdZnSeS в работе применяли распространенный метод высокотемпературного металлоорганического синтеза, описанный в Главе 2. Метод основан на процессе нуклеации наночастиц в пересыщенных растворах элементарных компонентов полупроводникового материала, стабилизированных координационными органическими лигандами. Необходимым требованием к формированию КТТР является взаимная твердая растворимость компонентов полупроводникового материала. Особенностью применяемой методики является техника моментального впрыска неметаллических компонентов в горячий раствор металлических компонентов полупроводникового материала.

Благодаря моментальному впрыску всего объема реагентов в реакционную смесь кинетика процесса нуклеации термодинамически ограничена скоростями формирования полупроводниковых компонентов, что обуславливает особенности структуры и воспроизводимость параметров получаемых КТТР. В качестве сырья Cd и Zn применяли соответствующие ацетаты, поскольку побочный продукт замещения координационных лигандов в виде уксусной кислоты легко удалить из сферы реакции при незначительном нагревании (150°C) с применением вакуумного насоса. Индикатором процесса нуклеации служило резкое изменение окраски реакционной смеси при впрыске неметаллических компонентов (TOP-S и TOP-Se) (Рисунок 9).

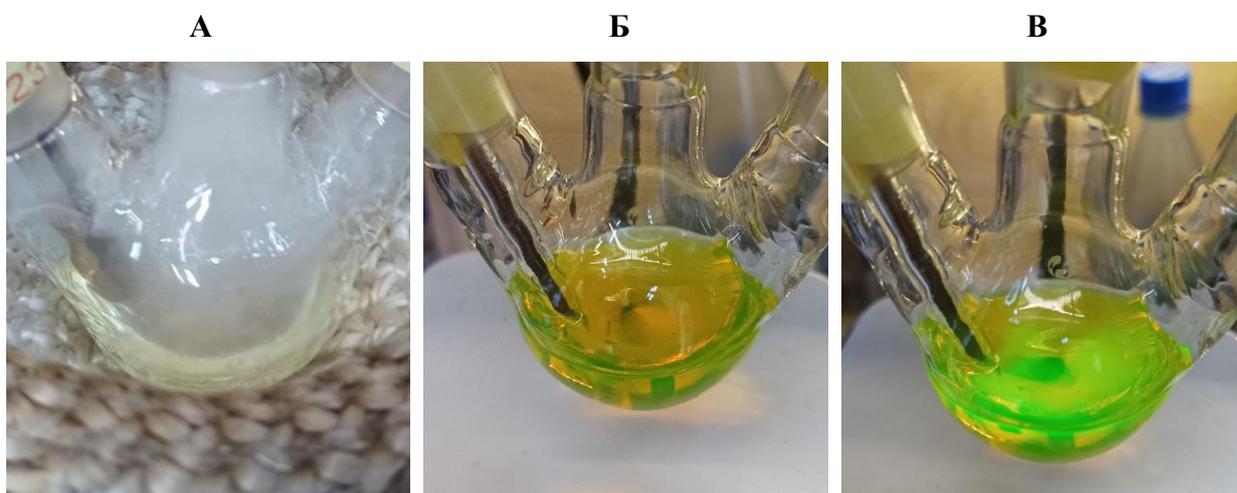


Рисунок 9. Фотография реакционной среды на этапе вакуумирования (А), после впрыска неметаллических компонентов спустя 2 минуты под дневным светом (Б) и под дополнительным УФ-излучением (В).

### 3.2. Влияние условий синтеза на свойства ядер CdZnSeS

В ходе работы получена серия образцов ядер КТТР с длиной волны максимума ФЛ в диапазоне 540–620 нм. Исследовали влияние температуры и времени синтеза, влияние мольного соотношения суммы металлических и неметаллических компонентов, вводимых в реакционную среду, а также влияние соотношения металлических компонентов при фиксированном соотношении неметаллических. Изначальные количества компонентов были обусловлены литературными данными, основанными на модели линейного изменения свойств полупроводниковых твердых растворов, согласно правилу

Вегарда, для двухкомпонентной системы CdSe и ZnS [24,35,145]. Модель представления четырехэлементных КТТР состава  $Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y}$  в качестве твердого раствора отдельных бинарных полупроводников безусловно удобна для расчета и прогнозирования фотоэлектрических свойств получаемых наночастиц, однако ее применение не учитывает возможность конкурирующего образования полупроводниковых компонентов с общим анионом (S или Se). Согласно термодинамическим данным, Cd обладает большей активностью, по сравнению с Zn, а значит наиболее точной является модель представления КТТР данного состава в виде квазимногослойной наночастицы, где градиентный переход состава от ядра к поверхности обусловлен величинами скоростей образования отдельных компонентов (CdSe > CdS > ZnSe > ZnS) [146] при одновременном нахождении в сфере реакции всех четырех ионов. Таким образом, контроль оптических свойств четырехэлементных КТТР следует осуществлять пошаговым закреплением отдельных условий синтеза в диапазоне их оптимального значения.

### *3.2.1. Влияние соотношений вводимых реагентов*

В ходе работы выявлена нелинейность зависимости водимых в реакционную среду реагентов и оптических свойств получаемых КТТР. Первичную оценку процессов, происходящих в реакционной смеси, позволяет осуществить сопоставление соотношений вводимых реагентов и результатов элементного состава итоговых наночастиц (Рисунок 10). При всех рассматриваемых соотношениях исходных реагентов наблюдается повышение доли кадмия в итоговых наночастицах. В случае исходной эквимольной смеси также наблюдается пропорциональное снижение долей цинка и серы, что согласуется с приведенным порядком формирования полупроводниковых материалов.

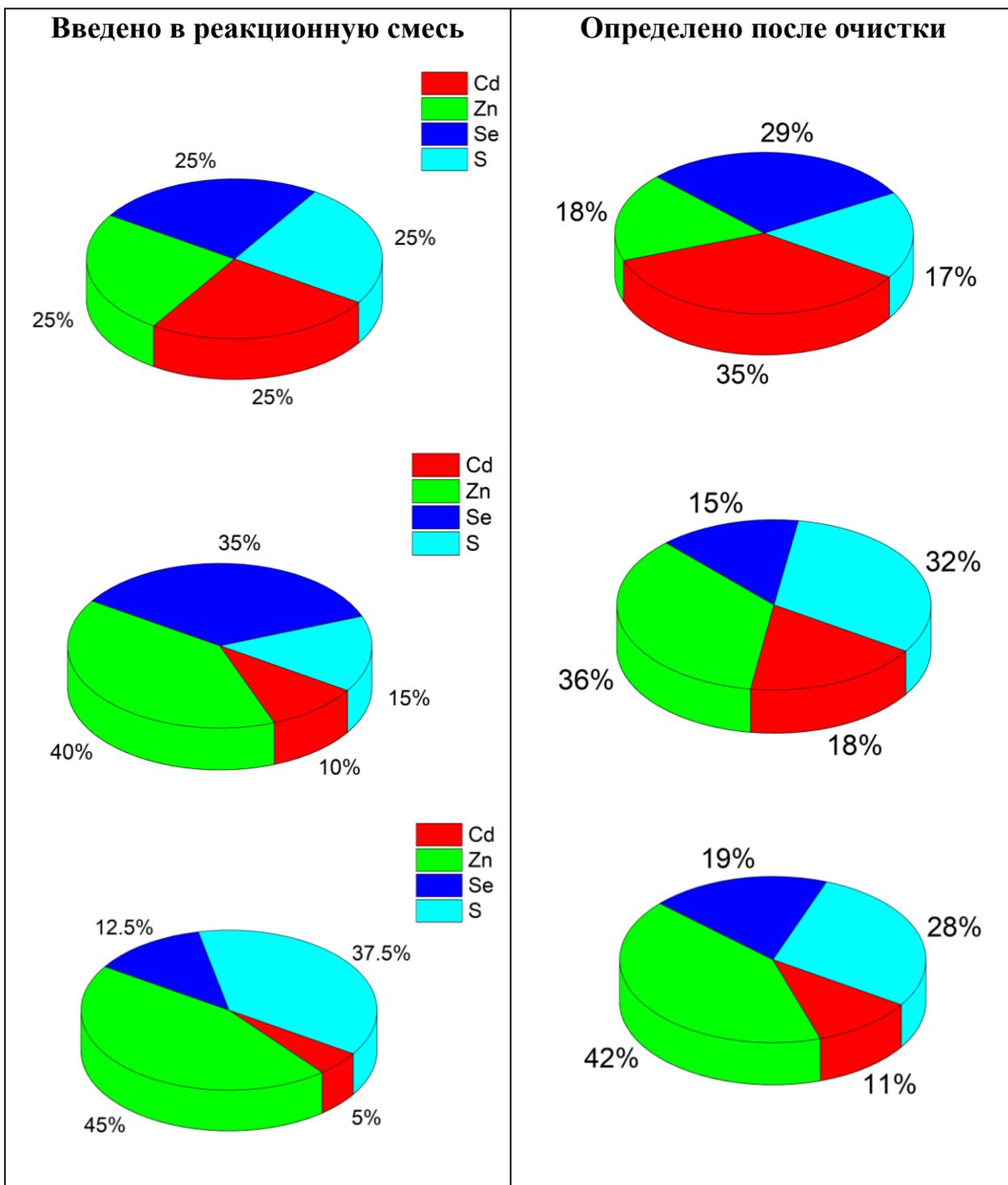


Рисунок 10. Диаграммы состава исходной реакционной смеси и итогового элементного состава наночастиц (время синтеза 10 минут), определенного методом энергодисперсионной сканирующей электронной микроскопии.

В смесях, содержащих изначально недостаток кадмия относительно цинка, наблюдается увеличение доли серы и селена в случаях их изначально недостатка относительно друг друга. Учитывая примерно равную величину свободной энергии Гиббса процесса формирования полупроводников ZnSe

(-45,88 ккал/моль) и ZnS (-44,70 ккал/моль) из элементов при температуре синтеза (310 °C) [146], можно сделать предположение, что реакция роста нанокристаллов происходит под кинетически, а не термодинамическим контролем до 10 минуты включительно. Однако дальнейшее увеличение времени синтеза не является целесообразным, поскольку оптические характеристики КТТР ухудшаются (см. п. 3.2.2. *Влияние времени и температуры синтеза*).

Определяющий вклад доли кадмия в оптические и размерные свойства КТТР состава CdZnSeS демонстрируют результаты сопоставления составов реакционной смеси и оптико-размерных характеристик (Рисунок 11). Все данные представлены для образцов, полученных в течение 10 минут синтеза.

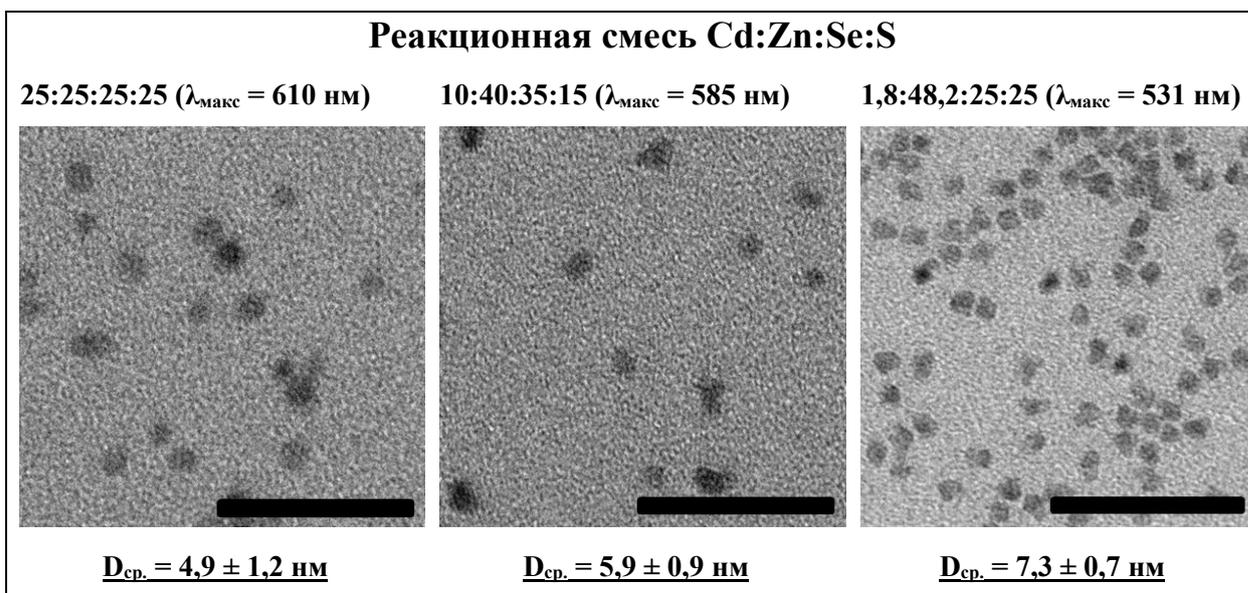


Рисунок 11. ПЭМ снимки КТТР состава CdZnSeS и длины волн максимумов ФЛ, полученные для соответствующих соотношений вводимых реагентов, величина размерной шкалы 50 нм.

С уменьшением доли кадмия (независимо от долей анионных реагентов) наблюдается уменьшение длины волны максимума ФЛ, увеличение среднего размера нанокристаллов и снижение размерной дисперсии. Также в представленной серии наблюдали пропорциональное снижению доли кадмия возрастание массового выхода наночастиц, что фиксировали визуально и спектрофотометрически после осаждения КТТР из реакционной смеси. Таким

образом, можно заключить, что количество кадмия в реакционной смеси отвечает за число центров нуклеации и общую скорость процесса роста нанокристаллов. Избыток кадмия приводит к быстрому снижению концентрации как катионных, так и анионных реагентов в реакционной среде и соответственно, способствует переходу реакции в стадию созревания кристаллов Оствальда, что негативно сказывается на размерной дисперсии наночастиц. Недостаток кадмия приводит к более плавному протеканию реакции, что позволяет осуществлять более точный контроль оптических и размерных характеристик КТТР путем изменения соотношений реагентов и времени синтеза. При расчете вводимых реагентов следует учитывать, что количество кадмия отвечает за число центров нуклеации и для контролируемого изменения оптических свойств путем изменения состава нанокристалла следует рассматривать отношение концентрации кадмия к общему объему реакционной смеси как константу.

Поскольку скорость образования халькогенидов кадмия преобладает над скоростью образования халькогенидов цинка, а реагенты, содержащие оба катиона, вводят в реакционную среду одновременно, определяющим оптические свойства четырехкомпонентных КТТР является именно мольное соотношение Cd:Zn. При увеличении доли Cd в КТ состава CdZnSeS происходит сдвиг пика ФЛ в длинноволновую область. Например, для синтеза образца с пиком люминесценции 581 нм было применено мольное соотношение Cd:Zn 1:15, а для КТТ с пиком ФЛ 540 нм применено мольное соотношение 1:24 (Рисунок 12А). При этом смещение соотношения в меньшую или большую сторону от указанного диапазона не приводило к значимому изменению положения пика ФЛ, но сопровождалось снижением интенсивности ФЛ.

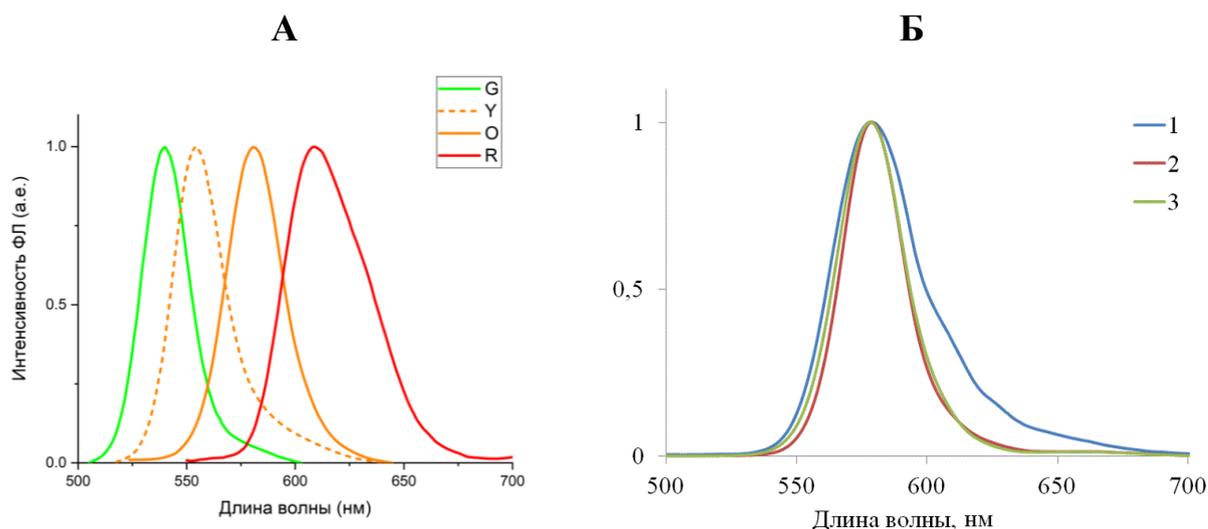


Рисунок 12. (А) – спектры ФЛ образцов КТТР состава Cd:Zn:Se:S, полученных при введении в реакционную среду реагентов в соответствующих мольных соотношениях: 1,8:48,2:25:25 (G); 5:45:12,5:37,5 (Y); 10:40:35:15 (O); 25:25:25:25 (R) ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ ); (Б) – спектры ФЛ образцов КТТР серии (O), синтезированных при введении суммы катионных и суммы анионных реагентов в соответствующих мольных соотношениях: 0,8:1 (1); 1:1 (2); 1:1,2 (3).

Для реализации градиентного перехода состава анионные реагенты (TOP-Se, TOP-S) вводили в эквимольном соотношении. Количество инжектируемых анионных реагентов изменяли по отношению к сумме катионных реагентов (взятых в соотношении Cd:Zn 1:15). Влияние изменения соотношения катионных и анионных реагентов ( $\Sigma_{\text{кат}}:\Sigma_{\text{ан}}$ ) исследовали в диапазоне от 0,8:1 до 1:20. Оптимальным соотношением  $\Sigma_{\text{кат}}:\Sigma_{\text{ан}}$  определено 1:1, поскольку сокращение вводимой катионной смеси приводило к увеличению ширины на половине высоты пика эмиссии и незначительному снижению квантового выхода, а отклонение в большую сторону не давало каких-либо значимых отклонений в спектральных характеристиках получаемых КТТР (Рисунок 12Б).

Хотя теоретически достижимо получение четырехкомпонентных КТТР, обладающих ФЛ во всей видимой области спектра, на практике это затруднено ввиду компенсации изменения запрещенной зоны в результате сплавления полупроводниковых материалов размерным эффектом, что доказано

опубликованными результатами других научных групп (См. литературный обзор). Таким образом, в условиях приведенных в работе условий синтеза (времени, температуры, лиганда, инертного растворителя, целевого размера и формы наночастиц) Эффективным диапазоном изменения длины волны максимума ФЛ нанокристалла является 530–620 нм.

### *3.2.2. Влияние времени и температуры синтеза*

Температура синтеза влияет на кинетику роста кристаллов и процесс сплавления полупроводниковых компонентов. Исследована зависимость оптических свойств КТТР от температуры впрыска неметаллических реагентов и нуклеации в диапазоне 220–350 °С. Нижняя граница температурного диапазона обусловлена минимально необходимой температурой для сохранения термодинамического порядка формирования полупроводниковых компонентов в сфере реакции [146]. Верхняя граница диапазона обусловлена температурой кипения компонентов реакционной смеси (н-октадецена,  $T_{\text{кип}} = 315$  °С; и олеиновой кислоты,  $T_{\text{кип}} = 360$  °С). Несмотря на то, что температура кипения основного инертного растворителя (н-октадецена) ниже максимального значения исследованного диапазона, соотношение растворителей в реакционной смеси, а также избыточное давление инертного газа в системе препятствует закипанию органической фазы при температурах до 350 °С включительно.

Контроль температуры осуществляли на двух ключевых этапах синтеза: во время инъекции реагентов неметаллических компонентов (TOP-Se и TOP-S) (стадия взрывной нуклеации), затем во время роста кристаллов и отжига, для устранения дефектов нанокристалла в результате устранения внутреннего напряжения из-за разности параметров кристаллической решетки полупроводниковых компонентов. Определено, что оптимальной конфигурацией температурного режима является впрыск реагентов и температура отжига на  $310 \pm 5$  °С, (величина погрешности дана с учетом

времени отклика термопары и петли гистерезиса термоконтроллера, данные получены экспериментально на чистом растворителе).

Суммарное время синтеза варьировали в диапазоне от 1 до 10 минут. Путем отбора аликвот реакционной смеси каждые 30 секунд (0–5 минут синтеза) и каждую минуту (5–10 минут синтеза). Установлено, что интенсивность ФЛ ядер КТТР состава  $\text{CdZnSeS}$  плавно возрастает до 1 минуты в случае количества вводимого кадмия более 15%, 1,5 минут в случае количества вводимого кадмия более 10% и до 2 минуты в прочих рассматриваемых смесях, после чего наблюдается волнообразное снижение интенсивности с проявлением локальных максимумов на 3 и 8 минуте. Рост нанокристаллов сопровождается гипсохромным сдвигом максимума ФЛ (Рисунок 13) и пропорциональным смещением и сглаживанием экситонного пика. Частичное сглаживание экситонного пика наблюдается уже при времени синтеза, соответствующему первому максимуму ФЛ (1,5-2 минуты), однако дальнейшее сглаживание экситонного пика сопровождается снижением интенсивности ФЛ (Рисунок 13). Сглаживание экситонного пика соответствует взаимной твердой диффузии кристаллических решеток полупроводниковых компонентов и проявление первого максимума интенсивности ФЛ вероятно обусловлено частичным устранением несоответствия параметров решетки. Более же длительный процесс сплавления приводит к снижению интенсивности ФЛ за счет искажения кристаллической решетки и увеличения вклада безызлучательных путей рекомбинации экситона. Особенности строения градиентных КТТР состава  $\text{CdZnSeS}$  позволяет рассматривать их как частный случай гетероструктурной системы  $\text{CdSe/CdS/ZnS}$ , в которой минимизировано несоответствие параметров решетки и воспроизводимость синтеза повышена за счет устранения человеческого фактора на этапе послойного введения реагентов в реакционную среду.

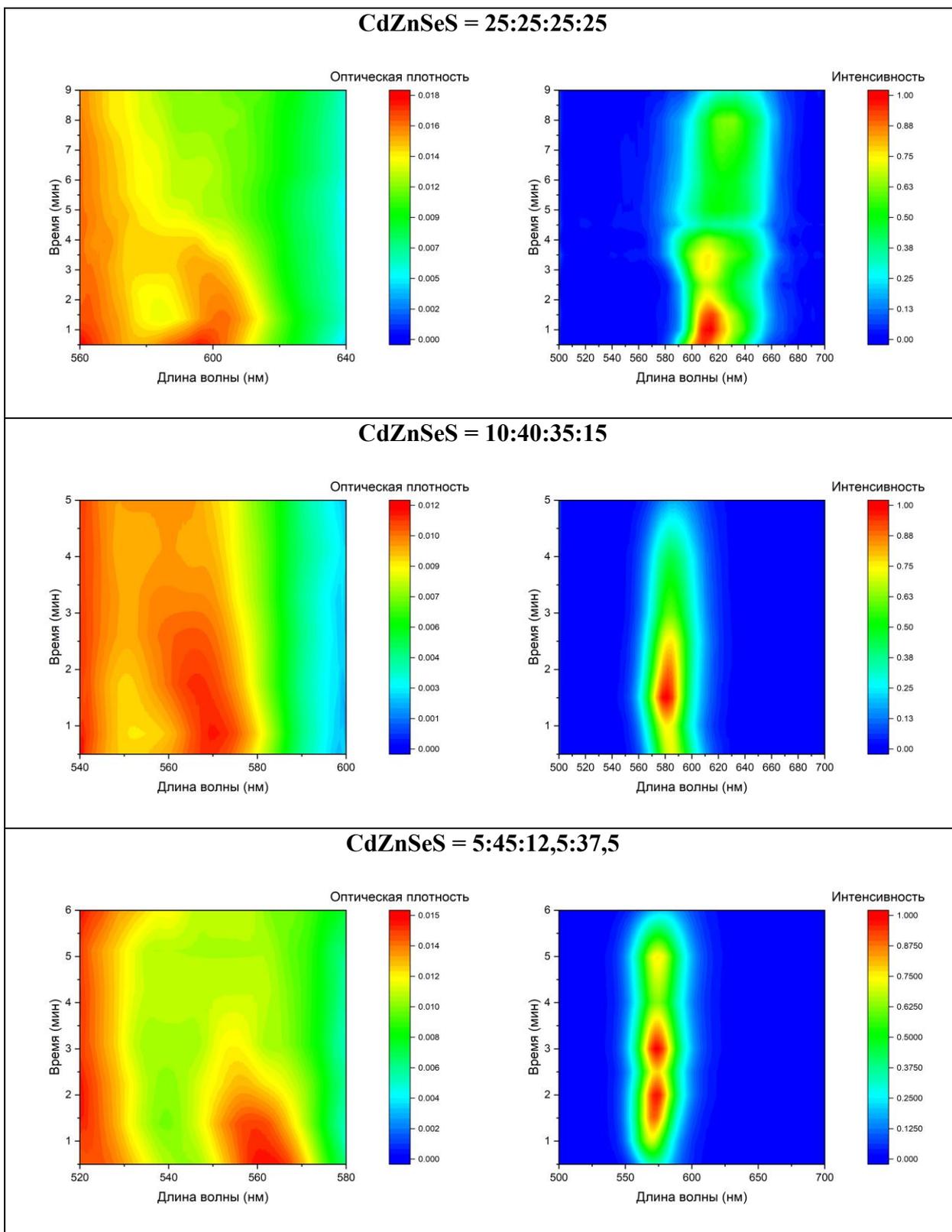


Рисунок 13. Временные проекции спектров поглощения (слева) и спектров ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм) (справа) образцов КТТР CdZnSeS, полученных при введении в реакционную среду реагентов в соответствующих мольных соотношениях.

Таким образом, максимальное значение интенсивности ФЛ достигается при сравнительно небольшом времени синтеза (2 минуты). Примечательно,

что избыток селена по отношению к сере приводит к устранению волнообразного появления локальных максимумов интенсивности в процессе синтеза, т.е. процесс протекает направленно.

Считается, что стадия взрывной нуклеации происходит достаточно быстро, затем наступает стадия созревания кристаллов Оствальда, включающая рост крупных нанокристаллов за счет растворения мелких. При этом критический размер нанокристаллов растет пропорционально снижению степени пересыщенности раствора. Хотя считается, что на стадии созревания кристаллов Оствальда затруднительно получить монодисперсные по размеру нанокристаллы, полностью избежать этой стадии при синтезе четырехэлементных КТТР не представляется возможным. Остановка синтеза на этапе взрывной нуклеации является нерациональной, поскольку полученные наночастицы будут представлять собой бинарные нанокристаллы CdSe с незначительным включением ZnS (т. е. структуру, близкую к гетерогенной). Повышение температуры отжига также не является перспективной стратегией, поскольку диффузионные процессы в жидкой фазе протекают быстрее, чем в твердой. Таким образом, оптимальным временем формирования ядер четырехэлементных КТТР состава CdZnSeS является 1–2 минуты. Стоит отметить, что поскольку температура влияет на кинетику роста кристаллов, температура и время синтеза являются связанными, но не тождественными параметрами. Возможно компенсировать изменение скорости роста кристаллов при понижении температуры за счет увеличения суммарного времени синтеза.

### **3.3. Нарращивание оболочки ZnS**

С целью пассивации поверхности КТТР и исследования потенциала применения внешней оболочки широкозонного полупроводника в качестве дополнительного инструмента длины волны максимума ФЛ четырехэлементных КТТР применяли распространенный прием наращивания

оболочки ZnS, вводя необходимые реагенты непосредственно в реакционную среду после завершения формирования нанокристаллов.

Существуют методы расчета необходимого количества реагентов для формирования полупроводникового монослоя на поверхности наночастицы. Данные методы основаны на полуэмпирической зависимости размера и оптической плотности коллоида КТ в экситонном пике и применяются для бинарных наночастиц [147]. Ввиду большего числа степеней свободы для многокомпонентной системы получение аналогичных полуэмпирических зависимостей в крайней степени осложнено, поэтому для количественной оценки толщины образуемого слоя ZnS в нашей работе было введено понятие «условная оболочка». Условная оболочка – допущение, предполагающее, что в реакции кристаллообразования участвует фиксированное количество введенных реагентов. Под условной оболочкой следует понимать слой ZnS, образуемый на поверхности наночастиц при введении в реакционную смесь стандартной порции реагентов (см. Глава 2). Поскольку методика наращивания оболочки ZnS на ядро КТТР предполагает впрыск компонентов непосредственно после формирования ядер, оценку влияния толщины оболочки осуществляли путем отбора и изучения аликвот непосредственно в процессе синтеза. При этом объем отбираемых аликвот относительно общего объема реакционной смеси был незначительным (5 мкл), что позволило пренебречь масштабированием объема стандартной порции реагентов, вводимых из расчета на одну условную оболочку.

Увеличение толщины оболочки ZnS сопровождается незначительным гипсохромным сдвигом пика ФЛ (1–2 нм на одну условную оболочку), при этом форма и симметрия спектра меняется незначительно (Рисунок 14А).

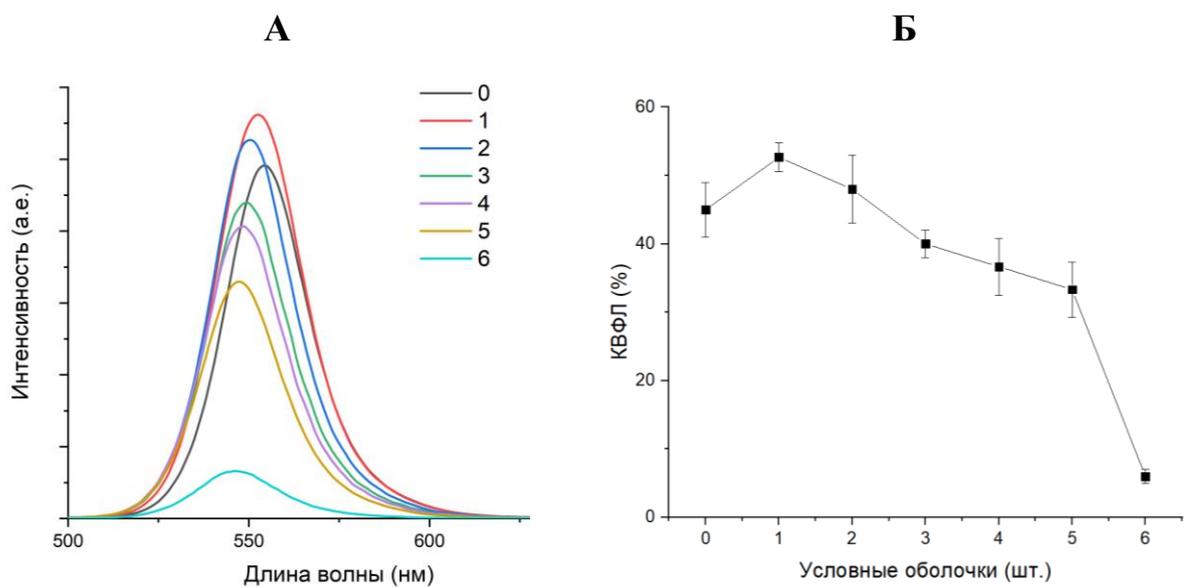


Рисунок 14. Гипсохромный сдвиг спектров ФЛ при нанесении оболочек ZnS на ядро КТТР состава CdZnSeS (А) и зависимость КВФЛ КТТР состава CdZnSeS/ZnS от толщины оболочки ZnS (Б).

Наращивание оболочки ZnS сопровождается незначительным возрастанием КВ ФЛ при нанесении первой условной оболочки, затем наблюдается снижение КВ ФЛ, пропорциональное увеличению слоя ZnS. Резкое падение КВ ФЛ наблюдается при нанесении более 5 условных оболочек (Рисунок 14Б). Данный эффект может быть связан с возрастанием числа дефектов поверхности наночастиц, проявляющееся в связи с неравномерным распределением широкозонного полупроводника. Дополнительно данный эффект не исследовали, поскольку он является общим для различных типов КТ, покрытых оболочкой ZnS. В то же время, изменение КВ при нанесении 1-4 условных оболочек изменяется в пределах погрешности, несмотря на четко выраженную тенденцию к снижению КВФЛ с увеличением толщины пассивирующей оболочки. Полученные данные позволяют заключить, что 4 условные оболочки – рационально максимальная толщина слоя ZnS на поверхности КТТР, поскольку позволяет в полной мере реализовать пассивацию и смещение пика ФЛ без значимых потерь КВФЛ. При этом КТТР совсем без пассивирующей оболочки демонстрируют худшую устойчивость к различным видам тушения ФЛ как в водных средах, так и в различных гетерогенных системах (подробнее в Главах 4 и 5).

Ширина на полувысоте (FWHM) пика ФЛ также является важным критерием описания качества оптических свойств КТ. Для КТ одинаковой структуры и состава сужение пика ФЛ свидетельствует, в первую очередь, об уменьшении размерной дисперсии. В данной серии экспериментов FWHM изменяется незначительно (от 26 до 28 нм), с минимальным значением, соответствующим 3 условным оболочкам. Несмотря на незначительные отклонения, все же можно отметить закономерность при изменении FWHM, т. к. крайним условиям соответствует наибольшее отклонение параметра (28 нм для 0 и 6 условных оболочек). Совокупные данные приведены в Таблице 1. Обобщая полученные результаты, можно заключить, что оптимальная толщина пассивирующей оболочки ZnS достигается при нанесении 3 условных оболочек, а рационально максимальная – при 4.

Таблица 1. Оптические свойства КТТР состава CdZnSeS/ZnS от толщины оболочки ZnS.

Число условных оболочек	FWHM, нм	$\lambda_{\max}$ , нм	КВ ФЛ, %
0	28	554	45 ± 4
1	27	552	53 ± 2
2	27	550	48 ± 5
3	26	549	40 ± 2
4	27	548	37 ± 4
5	28	547	30 ± 4
6	28	547	6 ± 1

Измерение размеров полученных наночастиц осуществляли при помощи просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 15). Рассчитанные размеры составили  $7,3 \pm 0,7$  нм для КТТР состава CdZnSeS и  $8,3 \pm 0,8$  для КТТР CdZnSeS/ZnS (3 условные оболочки).

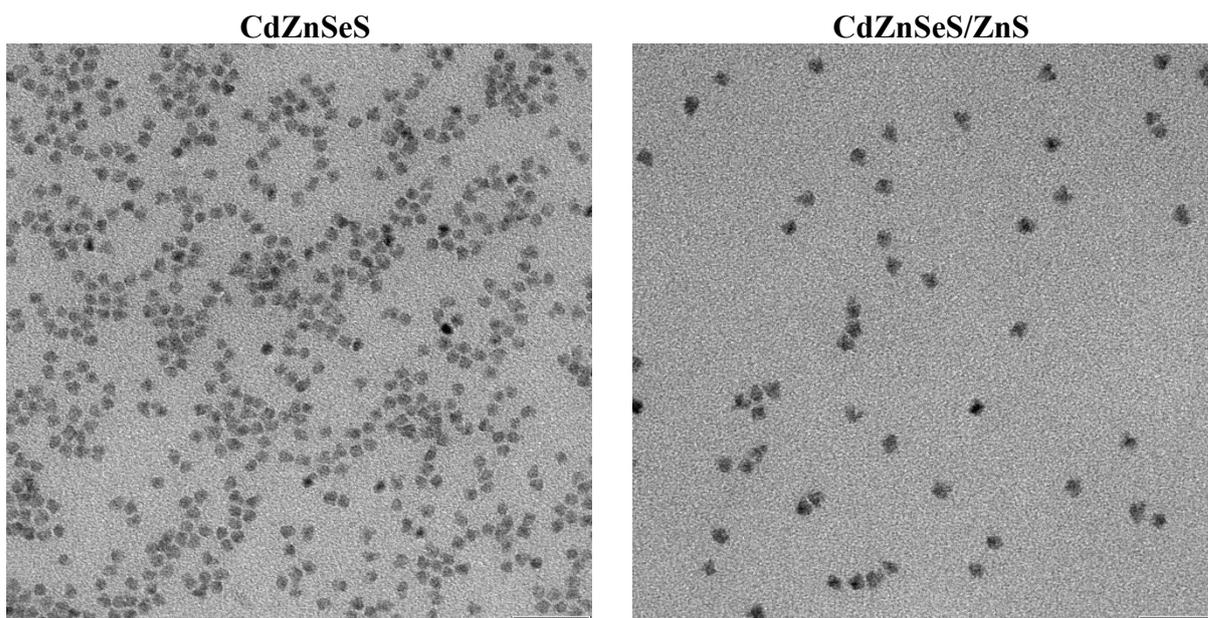


Рисунок 15. ПЭМ снимки КТТР состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS, величина размерной шкалы 50 нм.

Фазовый состав полученных наночастиц характеризовали при помощи метода рентгенофазовой спектроскопии (Рисунок 16).

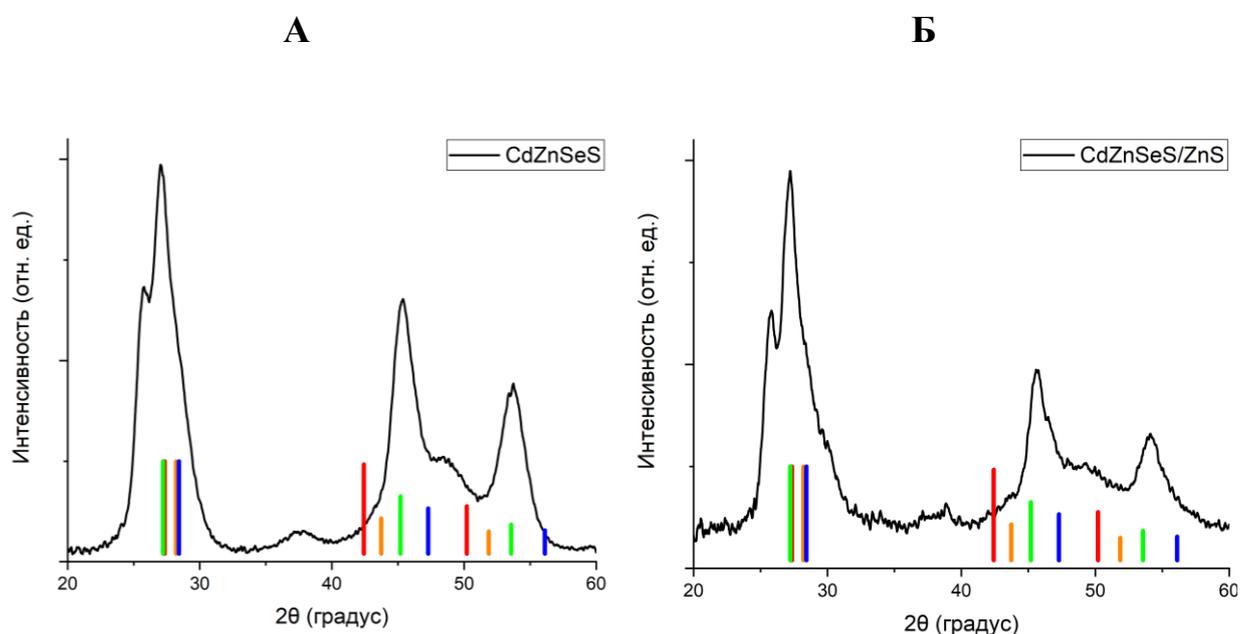


Рисунок 16. Дифрактограммы КТТР состава CdZnSeS (А) и CdZnSeS/ZnS (Б) относительно пиков чистых компонентов: CdSe (красный), CdS (оранжевый), ZnSe (зеленый), ZnS (синий).

Примечательно, что форма и положение пиков на дифрактограммах для КТТР, покрытых дополнительным слоем ZnS и без него, практически не

отличаются. На дифрактограммах КТТР CdZnSeS (Рисунок 16А) присутствует разделение пиков, соответствующих полупроводниковым соединениям CdSe, CdS, ZnSe и ZnS, в области малых углов, что свидетельствует о существовании отдельных фаз селенидов и сульфидов. При этом наблюдается уширение и смещение пиков влево примерно на  $1,2 \theta$ , что свидетельствует о формировании структуры твердого раствора. На дифрактограммах образцов CdZnSeS/ZnS с дополнительно наращенной оболочкой ZnS (Рисунок 16Б) присутствуют признаки новой фазы соответствующего состава (приблизительно  $48 \theta$ ), что в совокупности с данными по сглаживанию экситонного пика позволяет заключить, что полученные КТТР обладают градиентным, а не гомогенным составом.

### *Заключение по 3 главе:*

Получена серия КТТР состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS с длиной волны максимума ФЛ в диапазоне 530–620 нм. Определены оптимальные параметры процедуры синтеза (температура инъекции анионных реагентов и отжига  $310^\circ\text{C}$ , время синтеза ядер КТТР 1–2 мин, соотношение катионных и анионных реагентов 1:1) с целью достижения максимально возможных оптических параметров (КВ ФЛ  $40 \pm 5 \%$ , ширина пика на полувысоте  $26 \pm 1$  нм). Изучено влияние соотношения катионных и анионных компонентов на результирующие оптические свойства КТТР.

Определен эффективный диапазон толщины пассивирующей оболочки ZnS, соответствующий 3 условным оболочкам ( $\sim 1$  нм). Показано соблюдение принципа изменения длины волны ФЛ и размера при изменении количества вводимого в реакционную среду кадмия в диапазоне исследованных условий. Доказан градиентный переход полупроводникового состава КТТР от ядра к поверхности.

## ГЛАВА 4. ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА

### CdZnSeS

Оптические и коллоидные свойства коллоидных КТ, так же, как и способность к физико-химическим взаимодействиям с компонентами аналитических систем, исследуемого образца и матрицы во многом зависят от стабилизирующего лигандного слоя. Для применения КТ в качестве люминесцентных зондов, меток или субстратов при анализе биологических сред необходимым свойством является достаточный заряд поверхности и, как следствие, высокая коллоидная стабильность. Несмотря на возросшую популярность методов синтеза изначально гидрофильных КТ, возможность тонкого контроля коллоидных и оптических свойств наночастиц путем манипуляций над их поверхностью является значимым преимуществом, которого подобные методы лишены. Основной же проблемой существующей методологии гидрофилизации КТ является отсутствие универсальности разрабатываемых подходов и недостаток фундаментальных знаний о влиянии стабилизирующих оболочек на люминесцентное ядро КТ. Из многообразия существующих методов гидрофилизации необходимо выделить наиболее перспективные, а также обозначить оптимальные условия их дальнейшего применения с учетом их особенностей и ограничений.

В данной главе приведены результаты исследования влияния наиболее распространенных способов гидрофилизации (силанизация, инкапсуляция в амфифильный полимер, замена исходных лигандов тиолами) на оптические и коллоидные свойства КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS. Целью данной главы являлось формирование воспроизводимой и эффективной методической базы для гидрофилизации КТ с достижением целевых свойств.

Таким образом, основными **задачами** этой главы явились:

- 1) разработка и оптимизация подходов к гидрофилизации КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS;

2) выявление ограничивающих факторов и возможных критических параметров при гидрофиллизации КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS;

3) определение взаимосвязи метода гидрофиллизации КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS и их оптических и коллоидных свойств;

4) выбор оптимального метода гидрофиллизации КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS для применения их в анализе биологических объектов и иных водных сред.

Основные результаты главы подробно изложены в [141,148–150].

#### **4.1. Метод силанизации**

В работе применяли метод силанизации в обратной микроэмульсии (вода-в-масле), поскольку данный метод позволяет получать наночастицы с меньшей дисперсией по свойствам, что доказанно при силанизации иных видов КТ. Метод основан на контролируемом гидролизе алкоксисиланов в водном ядре мицелл, стабилизированных ПАВ в органическом растворителе. Поскольку одним из известных ограничений данного метода является снижение КВ ФЛ у полученных наночастиц, предпринято несколько шагов по оптимизации данного метода для КТ состава CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS.

##### *4.1.1 Выбор ПАВ для силанизации*

В качестве стартовой точки применяли наиболее распространенную для силанизации КТ смесь растворителя / ПАВ – гексан / Brij L4. При внесении исходного коллоида гидрофобных КТ в отдельные компоненты силанизирующей смеси было обнаружено, что тушащим эффектом обладает в первую очередь ПАВ. Основываясь на литературных данных, для сравнения величины тушащего эффекта отобрано 4 ПАВ, применяемых при гидрофиллизации КТ иных типов: полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир (Brij L4), полиоксиэтилен (5) нонилфениловый эфир (IgepalCO-520 и Synperonic NP5), бис(2-этил-1-гексил)сульфосукцинат натрия (Aerosol OT). В модельные смеси, содержащие 2 мл гексана и различные ПАВ в количестве, эквивалентом

640 мкл Brij L4 вносили аликвоты КТ состава CdZnSeS (~5 мг сухого вещества растворенного в 100 мкл гексана), затем измеряли интенсивность ФЛ относительно аликвоты КТ, помещенной в чистый растворитель.

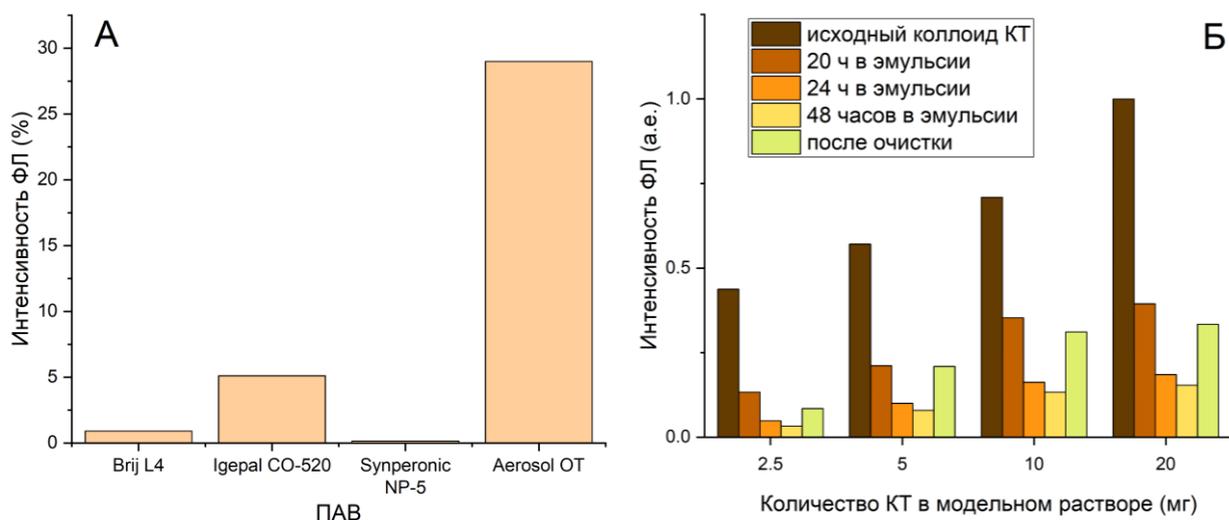


Рисунок 17. Интенсивность ФЛ КТ состава CdZnSeS в модельных растворах ПАВ в гексане относительно интенсивности ФЛ эквивалентного количества КТ в чистом растворителе (А), и зависимость ФЛ КТ состава CdZnSeS от их количества и времени нахождения в модельной смеси растворитель/ПАВ относительно интенсивности ФЛ КТ после очистки от компонентов модельной смеси (Б).

Отмечено, что тушащим эффектом обладают все исследованные ПАВ, независимо от структуры (Рисунок 17А). Наивысшей интенсивностью ФЛ характеризовался образец с Aerosol OT, который является анионогенным ПАВ, в отличие от остальных. Для изучения кинетики тушения КТ при контакте с ПАВ в модельные смеси, содержащие 0,1 М Aerosol OT в 2 мл гексана вносили аликвоты КТ состава CdZnSeS, содержащие от 2,5 до 20 мг наночастиц, затем периодически измеряли интенсивность ФЛ в течение 48 часов. Также измеряли интенсивность ФЛ КТ, полученных после очистки от компонентов модельной смеси путем нескольких циклов осаждения в центрифуге и промывок гексаном, затем диспергированных в эквивалентном объеме чистого растворителя.

Полученные данные позволяют оценить солюбилизационную емкость микроэмульсии на основе Aerosol OT, необходимую для расчета оптимального количества КТТР, вводимого в силанизирующую смесь. Поскольку точное количество вещества наночастиц невозможно определить ввиду сложности их строения и состава, солюбилизационную емкость рассчитывали в массовом выражении. Для определения массовой солюбилизационной емкости микроэмульсии на основе Aerosol OT, вносили КТТР в количестве 2,5–20 мг (в пересчете на сухое вещество) на 2 мл микроэмульсии, содержащей ПАВ. Предел солюбилизации определяли сопоставлением ФЛ КТТР до и после очистки от компонентов микроэмульсии (Рисунок 17Б), рассчитанная солюбилизационная емкость составила порядка 5 г/моль.

Ввиду того, что очищенные от ПАВ КТ обладали большей интенсивностью ФЛ чем находящиеся более чем 24 часа в модельной смеси, можно предположить, что тушение ФЛ КТ при контакте с ПАВ носит обратимый, а следовательно, не чисто химический характер. Причиной тушения ФЛ может быть перенос электронов при контакте поверхности КТ с электрон-акцепторными группами ПАВ. Причиной столь выраженного тушения ФЛ для КТ состава CdZnSeS может быть их градиентная структура, более чувствительная к подобным взаимодействиям, по сравнению с КТ структуры ядро/оболочка. Одним из распространенных подходов к пассивации поверхности КТ является нанесение слоя широкозонного полупроводника. Учитывая частичную обратимость тушения ФЛ КТ при контакте с ПАВ и сравнительно небольшого времени контакта, исходя из методики силанизации методом обратной микроэмульсии, необходимо обеспечить достаточную пассивацию поверхности КТ слоем ZnS для нахождения в силанизирующей смеси не менее чем на 36 часов. Для установления необходимой степени пассивации проводили покрытие КТ состава CdZnSeS оболочкой ZnS в присутствии избытка реагентов оболочки с периодическим отбором проб. Следующим шагом помещали отобранные пробы в модельную смесь, содержащую Brij L4 (в качестве сильного

тушителя) на 36 часов, и периодически измеряли интенсивность ФЛ. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Зависимость времени полного тушения ФЛ КТ состава CdZnSeS/ZnS в присутствии Brij L4 от времени наращивания оболочки ZnS.

Время формирования оболочки ZnS, мин	-	5	30	60
КВ ФЛ пробы, %	45	39	32	15
Время полного тушения, ч	3±1	12±2	36±4	>36

Согласно полученным данным достаточно толстая оболочка ZnS позволяет защитить люминесцентное ядро КТ состава CdZnSeS от тушащего действия ПАВ, однако с возрастанием толщины оболочки ZnS наблюдается снижение исходного КВ ФЛ наночастиц. При этом эффект тушения не поворачивается полностью в диапазоне времени нанесения оболочки до момента, когда тушение ФЛ КТ за счет самой оболочки не станет соизмерим с тушением от контакта с ПАВ. Таким образом, выбор толщины оболочки ZnS является компромиссом между достаточной степенью пассивации и требуемым КВ ФЛ. Применение Aerosol OT в качестве ПАВ обладающего менее выраженным эффектом тушения позволяет минимизировать потери ФЛ при силанизации. При силанизации КТ состава CdZnSeS/ZnS с временем нанесения оболочки в избытке реагента 45 мин при помощи обратной микроэмульсии на основе Aerosol OT по опубликованной методике [150] удалось достичь КВ ФЛ 27%.

#### *4.1.2 Оптимизация методики силанизации*

Основываясь на предположении, что тушение ФЛ при силанизации является следствием увеличения числа поверхностных дефектов в результате повреждения поверхности КТ при отрыве исходных лигандов проведена модификация протокола с заменой исходных лигандов на додекантиол (ДДТ).

ДДТ связывается с поверхностью посредством более прочной ионной связи, по сравнению с исходными лигандами (олеиновой кислоты), что потенциально могло снизить вероятность отщепления исходных лигандов и образования новых поверхностных дефектов. Исходные лиганды замещали на ДДТ путем прямого лигандного обмена в органической фазе. Силанизацию КТ, стабилизированных ДДТ, осуществляли в системе гексан/Aerosol OT и изооктан/ Aerosol OT. Полученные в результате частицы характеризовались высокой дисперсией по размеру (2–80 нм), также образование оболочки диоксида кремния непосредственно на поверхности КТ не происходило. Сферы аморфного диоксида кремния образовывались отдельно от наночастиц и сорбировали КТ на поверхности. Данные визуализированы при помощи ПЭМ (Рисунок. 18).

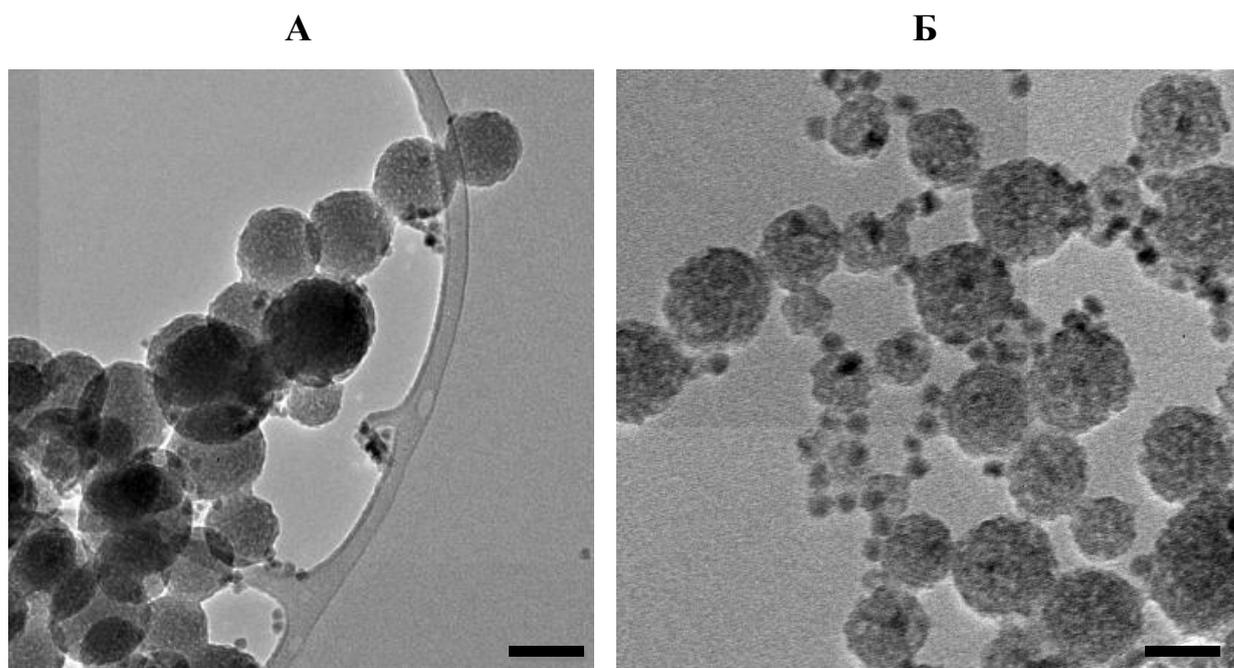


Рисунок 18. ПЭМ-снимки КТ состава  $\text{CdZnSeS/ZnS}$ , стабилизированных ДДТ и силанизированных в обратной микроэмульсии на основе гексана (А), циклогексана (Б) и ПАВ Aerosol OT, величина размерной шкалы 50 нм.

Поскольку силанизация является методом, включающим как элементы инкапсуляции, так и лигандного обмена, применение его к наночастицам, энергия связи исходных лигандов с поверхностью которых велика, препятствует реализации основного преимущества метода обратной микроэмульсии. Ввиду

невозможности эффективно заместить исходные лиганды КТ на продукты гидролиза алкоксисиланов, формирование слоя диоксида кремния происходит не на поверхности наночастицы, а вокруг произвольного центра поликонденсации в водном ядре обратной мицеллы. Таким образом, защита люминесцентного ядра КТ при силанизации за счет замены исходных неполярных лигандов не представляется возможным.

Обнаружено влияние дисперсионной среды на размер и размерную дисперсию у получаемых силанизированных наночастиц. Поскольку размер получаемых наночастиц зависит от размера обратных мицелл, при замене ПАВ необходимо учитывать стерический фактор компонентов микроэмульсии. При замене Brij L4 на Aerosol OT наблюдали разброс размеров наночастиц в диапазоне 10–100 нм (Рисунок 19).

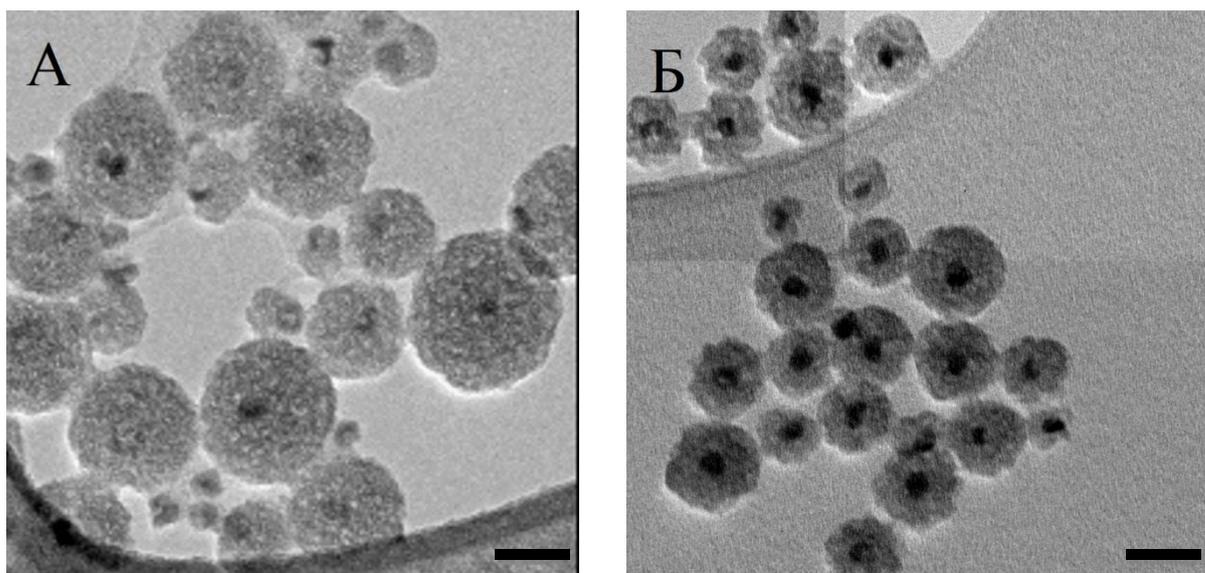


Рисунок 19. ПЭМ-снимки КТ состава  $\text{CdZnSeS/ZnS}$ , силанизированных в обратной микроэмульсии на основе на основе гексана (А), циклогексана (Б) и ПАВ Aerosol OT, величина размерной шкалы 50 нм.

Осуществляли подбор оптимального растворителя-пары для Aerosol OT исходя из различных пространственных структур. Проводили сравнение гексана, циклогексана и изооктана в качестве растворителей. Оптимальный результат достигнут с применением изооктана. Полученные наночастицы

характеризовались однородностью и сравнительно небольшим размером (30 нм согласно снимкам ПЭМ, представленным на Рисунок 20).

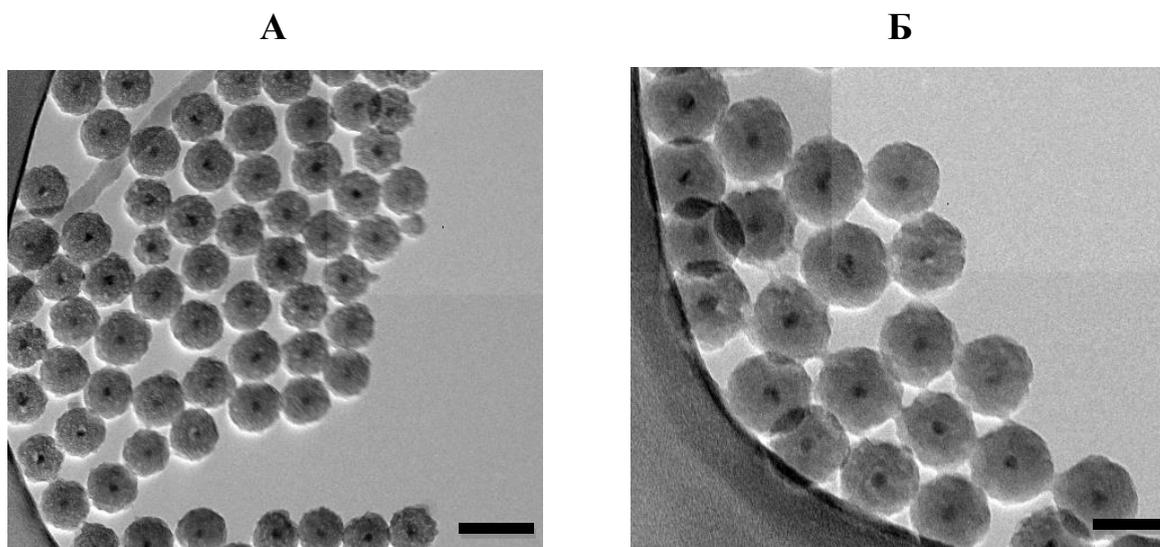


Рисунок 20. ПЭМ-снимки КТ состава CdZnSeS/ZnS, силанизированных в обратной микроэмульсии на основе изооктана и Aerosol OT, величина размерной шкалы 50 нм (А) и 30 (Б) нм.

#### 4.2. Метод инкапсуляции в амфифильный полимер

Для инкапсуляции КТТР состава CdZnSeS/ZnS применяли браш-полимер поли(малеиновый ангидрид-альт-1-октадецен) (ПМАО) с молекулярной массой 30 000-50 000 г/моль, обеспечивающий связывание с поверхностью КТТР за счет образования гидрофобных связей между алифатическими группами полимера и исходными лигандами на поверхности нанокристалла (неполярными цепями триоктилфосфина и олеиновой кислоты). Для придания гидрофильных свойств ПМАО сшивали с функциональным сополимером О-(2-аминопропил)-О'-(2-метоксиэтил)полипропиленгликоль (Джеффамин М1000), имеющим этиленовые звенья, обеспечивающие стабильность в водной фазе (Рисунок 21).



Рисунок 21. Структурные звенья полимеров ПМАО и Джеффамин М1000, схема сшивки и продукт реакции.

Сшивание полимеров осуществляли по опубликованной методике [2], с последующим растворением сшитого полимера в хлороформе. Стабильность полученного продукта в водной фазе контролировали путем двухфазной экстракции в щелочной раствор (0,03 М NaOH). В круглодонную колбу помещали 0,2 мл раствора полимера ПМАО-Джеффамин М1000, добавляли 5 мл хлороформа, помещали на магнитную мешалку и при перемешивании добавляли 8 мл 0,03М раствора щелочи. Полученную эмульсию эвапорировали при помощи водоструйного насоса до полного удаления органической фазы. Полученный водный раствор был прозрачным и люминесцировал под УФ-излучением (Рисунок 22).



Рисунок 22. Люминесценция водного раствора ПМАО-Джеффамин М1000 под УФ-излучением (365 нм).

Инкапсуляции КТТР осуществляли по стандартной однофазной методике (см. Экспериментальную часть), варьируя соотношение КТТР:полимер в диапазоне 1:15 – 1:80. После очистки от избытка полимера, полученные растворы приводили к единой оптической плотности на длине волны экситонного пика КТТР и фиксировали изменение КВ ФЛ. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость КВ ФЛ от количества полимера, ПМАО-Джеффамин М1000 применяемого для инкапсуляции.

№	Соотношение КТТР:полимер	КВ ФЛ, %
1	1:15	15
2	1:40	35
3	1:80	28
Гидрофобные КТТР	-	40

Снижение КВ ФЛ при в случае соотношения 1:15 может быть обусловлено недостаточным количеством полимера для полной инкапсуляции наночастиц, что приводит к тушению люминесценции вследствие контакта поверхности КТТР с компонентами реакционной смеси. Незначительное снижение КВ ФЛ для соотношений 1:40 и 1:80 по сравнению с гидрофобными КТТР обусловлено рассеянием и собственным светопоглощением полимера, причем более выраженное снижение КВ ФЛ для соотношения 1:80 связано с невозможностью полной очистки от избытка полимера (коллоид обладал визуально заметной опалесценцией).

Таким образом, оптимальным соотношением КТТР:ПМАО-Джеффамин М1000 являлось 1:40, однако невозможность полной очистки от избыточного полимера накладывает серьезные ограничения на применение полученных наночастиц в ряде аналитических методов.

### 4.3. Метод лигандного обмена

В качестве целевых лигандов выбран ряд наиболее простых и коммерчески доступных функциональных тиолов: ТГК, МПК, ДЛК,  $\beta$ МЭ. При этом  $\beta$ МЭ не имеет карбоксильной группы, что делает его перспективным дополнительным модификатором для снижения общего модуля заряда поверхности получаемых наночастиц, и подавления электростатической сорбции в сложных средах биологической природы. ДЛК же, ввиду двух тиольных групп, доступных для связывания с поверхностью КТ, представляет интерес в целях увеличения коллоидной стабильности за счет подавления процессов десорбции лигандов во времени. В работе применяли несколько вариаций метода прямого лигандного обмена и проводили параллельное изучение оптических и коллоидных свойств гидрофилизированных КТТР.

#### *4.3.1 Особенности протоколов гидрофизации КТТР молекулами тиолов.*

На основании теории жестких и мягких кислот и оснований (**ЖМКО**), широко применяемой для описания процессов лигандного обмена для наночастиц, нами было сделано предположение о самопроизвольности лигандного обмена в изучаемой системе. Согласно расчетам с применением теории функционала плотности присоединение тиольной группы к поверхности ZnS без предшествующего депротонирования энергетически не выгодно [151], поэтому многие аналогичные методики гидрофизации предполагают использование депротонирующего агента (например, органического основания). В элементарном акте лигандного обмена участвуют четыре частицы – исходный стабилизирующий лиганд (кислотный остаток олеиновой кислоты), ковалентно связанный с центром положительного заряда КТТР (поверхностным атомом цинка), молекула тиола и протон в ее составе. Диссоциация тиола в органической среде невозможна, а его протонированная форма не может связаться с поверхностью наночастицы, следовательно реакция может протекать по единственному механизму. Атом

серы в тиоле, являющийся центром мягкой основности осуществляет нуклеофильную атаку в месте присоединения карбоксильного лиганда к поверхности КТТР, согласно правилу Пирсона, равновесие смещено в сторону образования аддукта жесткого основания ( $\text{RCOO}^-$ ) и жесткой кислоты ( $\text{H}^+$ ), что фактически, приводит к депротонированию тиола и десорбции карбоксильного лиганда. Хотя ион цинка относится к кислотам промежуточной жесткости по Льюису, следует учитывать, что речь идет о поверхностном атоме, что позволяет рассматривать данный атом в виде одновалентного иона  $\text{Zn}^+$ . С понижением заряда растет мягкость кислот, следовательно взаимодействие тиола (являющегося мягким основанием даже в протонированной форме) с поверхностным атомом цинка приводит к образованию устойчивого аддукта мягких кислоты и основания.

Таким образом ионная форма олеиновой кислоты на поверхности КТТР может депротонировать тиольную группу добавляемых молекул-модификаторов *in situ*. Данное предположение получило экспериментальное подтверждение, поскольку описанные протоколы гидрофилизации реализуемы без добавления депротонирующих агентов даже при пониженной температуре ( $4^\circ\text{C}$ ).

Рассматриваемые вариации метода принципиально различались уровнем тепловой энергии, сообщаемой системе на этапе инкубации. Таким образом, подходы гидрофилизации можно разделить на термический (инкубацию осуществляли на водяной бане при  $80^\circ\text{C}$ ), ультразвуковой (инкубация в ультразвуковой ванне) и самопроизвольный (инкубация при комнатной температуре). При этом протоколы модификации КТТР лигандами ДЛК выделены отдельно, что связано с нестабильностью ДЛК в форме молекулярного соединения. Реализация самопроизвольного метода для ДЛК невозможна, поэтому для модификации КТТР молекулами ДЛК был разработан гибридный подход, основанный на фотоиндуцированном раскрытии дисульфидного цикла с образованием активного радикала.

Применение данного подхода позволяет избавиться от необходимости многостадийного процесса восстановления  $\alpha$ -липоевой кислоты и осуществлять гидрофилизацию КТТР молекулами ДЛК за сопоставимое с другими тиолами время. Тожественность физического результата химического и УФ подхода при гидрофилизации КТТР молекулами ДЛК доказывали методом ИК-спектрии (Рисунок 23). Из ИК-спектров пропускания видно, что слабая полоса в области  $517\text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям S-S присутствует на спектре  $\alpha$ -липоевой кислоты и исчезает на спектрах гидрофилизированных КТТР независимо от примененной методики. При этом общая форма спектров и распределение интенсивностей полос гидрофилизированных КТТР по двум методикам полностью совпадают.

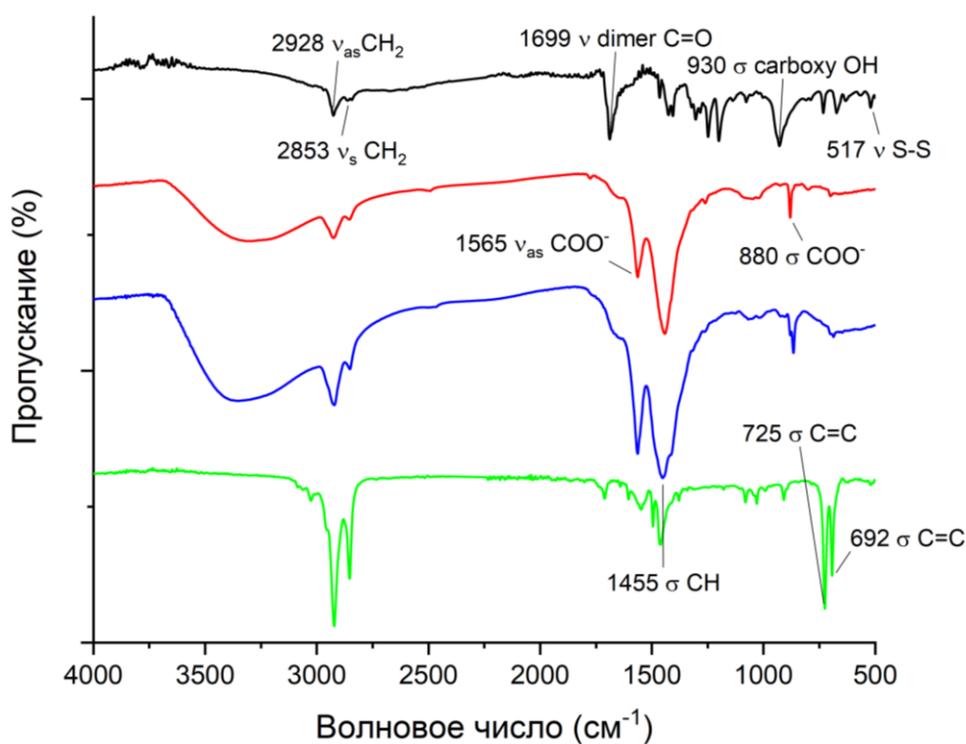


Рисунок 23. ИК-спектры пропускания  $\alpha$ -липоевой кислоты (черная линия), гидрофобных КТТР (зеленая линия), и КТТР гидрофилизированных по химической (красная линия) и УФ (синяя линия) методикам.

#### 4.3.2 Влияние гидрофилизующего агента и условий гидрофизации на свойства КТТР.

Наиболее интересным наблюдением являлось увеличение КВ ФЛ КТТР при модификации тиольными лигандами, зависящее от условий модификации и свойств исходных КТТР. Важно отметить, что аналогичных эффектов для гетероструктурных КТ не обнаружено. При модификации КТТР состава CdZnSeS/ZnS лигандами ТКГ наблюдали увеличение КВ ФЛ в два раза (с 31 до 60% в среднем). В случае с лигандами МПК наблюдали аналогичное увеличение КВ ФЛ, кроме ультразвукового подхода, где наблюдали среднее увеличение до 55% и возрастание стандартного отклонения при параллельных экспериментах. Наибольшим разбросом значений характеризовались КТ, стабилизированные  $\beta$ МЭ при среднем увеличении КВ ФЛ до 45%, при этом самопроизвольный подход лигандного обмена демонстрировал частичное снижение КВ ФЛ на 5-10%.

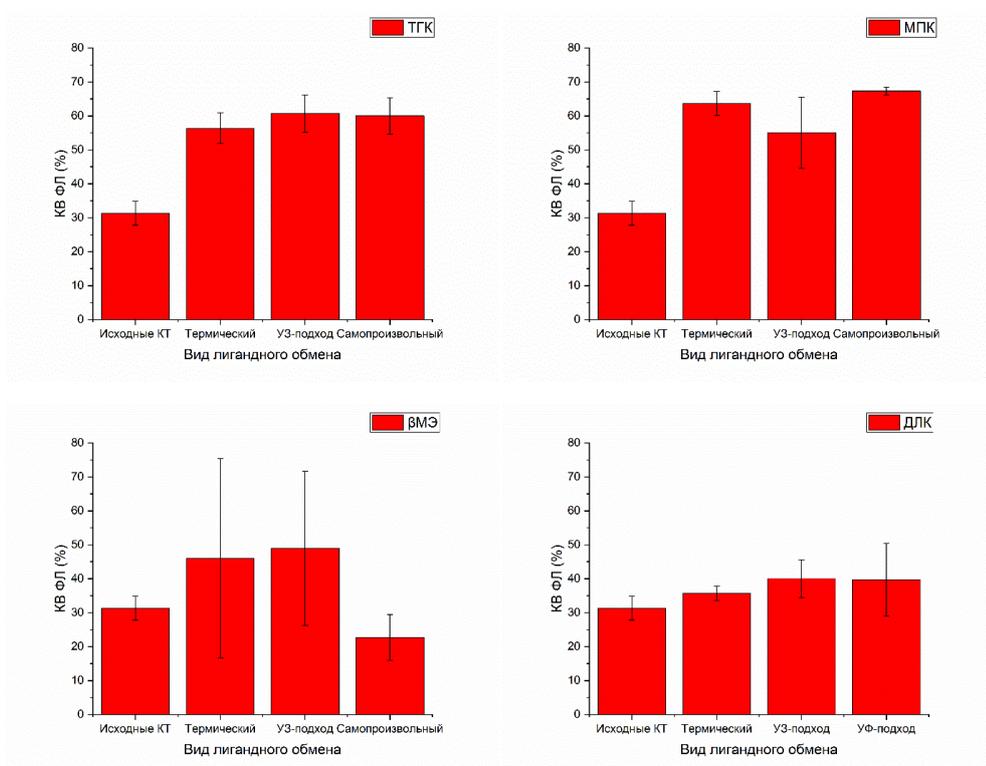


Рисунок 24. Величины КВ ФЛ КТ состава CdZnSeS/ZnS, модифицированных лигандами ТКГ, МПК,  $\beta$ МЭ и ДЛК в зависимости от вида применяемого подхода лигандного обмена ( $n = 3$ ).

Коллоидную стабильность и кинетику старения лигандов КТТР, модифицированных тиолами, исследовали в течение 6 месяцев. Точку потери коллоидной стабильности определяли как момент визуально определяемого образования осадка после центрифугирования аликвоты водного коллоида КТТР при относительном центробежном ускорении 2000 g в течение 5 минут. Все образцы, модифицированные ТГК, МПК, ДЛК и модифицированные  $\beta$ МЭ методом ультразвуковой гидрофиллизации, были стабильны в течение наблюдаемого времени даже в аликвотах, разбавленных в 50 раз. Образцы, модифицированные  $\beta$ МЭ, самопроизвольно седиментируют через 1 месяц в случае метода самопроизвольной гидрофиллизации и через 4 месяца в случае термической гидрофиллизации.

Изменение интенсивности ФЛ КТТР, модифицированных  $\beta$ МЭ, сопровождаются небольшим сдвигом пика ФЛ в длинноволновую область (Рисунок 25Б,Е), но не в случае ультразвуковой гидрофиллизации (Рисунок 25Г). Мы предполагаем, что причиной такого неожиданного отклонения является природа применяемых лигандов.  $\beta$ МЭ не имеет карбоксильной группы на противоположной стороне молекулы, в отличие от других описанных лигандов, поэтому величина поверхностного потенциала КТТР, модифицированных  $\beta$ МЭ, меньше, чем у модифицированных ТГА, МПК или ДЛК. Кроме того,  $\beta$ МЭ является самой короткой молекулой из предложенного набора. КТТР состава CdZnSeS/ZnS, модифицированные  $\beta$ МЭ, имеют менее выраженное усиление ФЛ (снижение в случае самопроизвольного подхода), чем в случае применения прочих рассматриваемых тиолов (Рисунок 24), и характеризуются значительной погрешностью при статистическом исследовании. Увеличение оптической плотности (Рисунок 25А,Д), демонстрирует предрасположенность к образованию агрегатов. Этот эффект отсутствует для КТТР, модифицированных ультразвуковым методом (Рисунок 25В), что можно объяснить влиянием кавитации. Также эти данные коррелируют с наблюдаемой коллоидной стабильностью исследованных образцов. На основании этих фактов мы предполагаем, что  $\beta$ МЭ как

самостоятельный лиганд не может обеспечить достаточную коллоидную стабильность, и это является основной причиной больших статистических отклонений исследуемых оптических свойств.

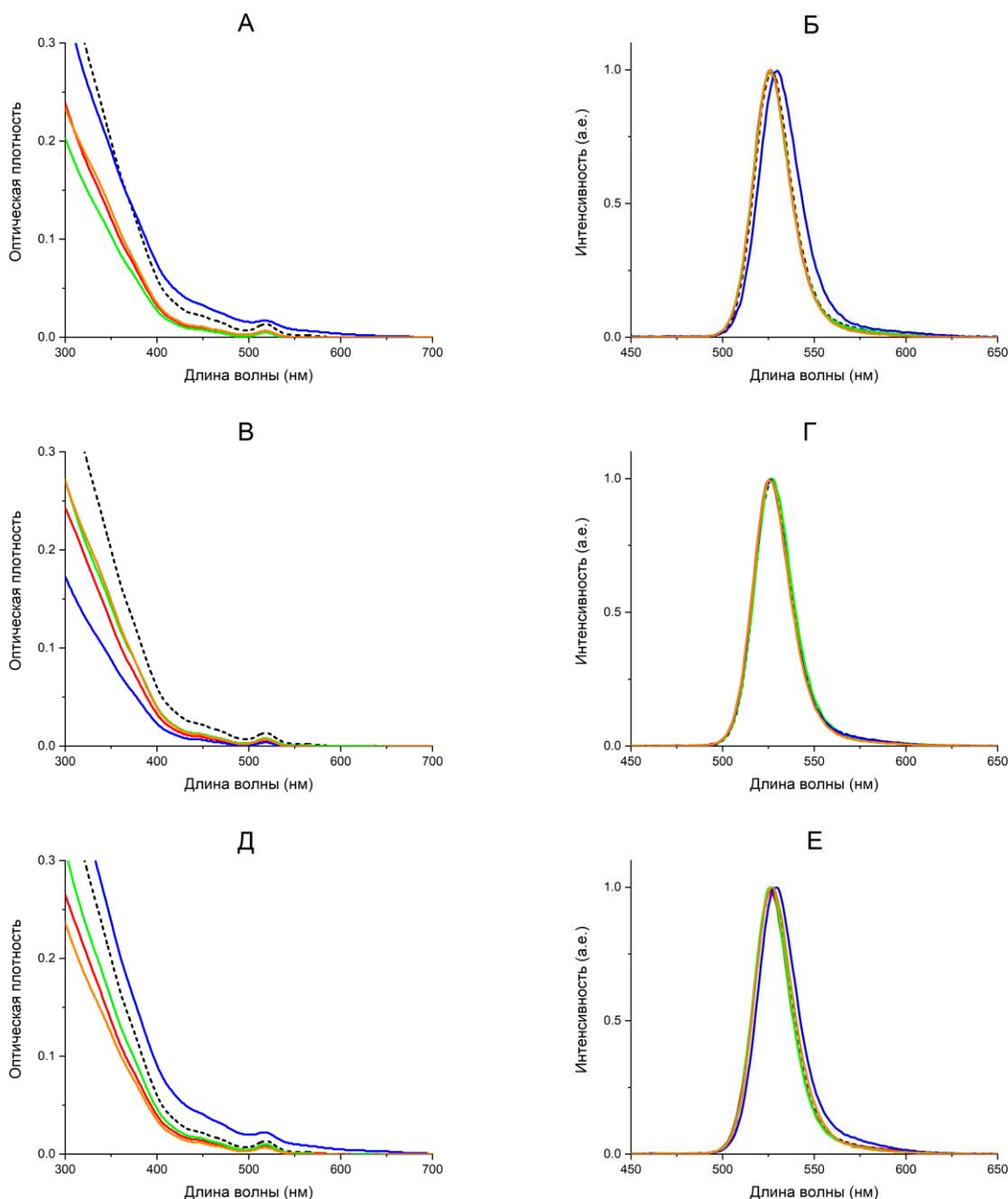


Рисунок 25. Спектры поглощения исходных КТТР CdZnSeS/ZnS (черная линия) и модифицированных ТГА (красная линия), МПК (зеленая линия), βМЭ (синяя линия) и ДЛК (оранжевая линия) методами термической (А), ультразвуковой (В) и самопроизвольной (Д) гидрофилизации (гибридной УФ – в случае ДЛК); соответствующие нормализованные спектры ФЛ (Б,Г,Е).

Полученные ПЭМ снимки подтверждают предположение о высокой степени агрегации КТТР, модифицированных  $\beta$ МЭ (Рисунок 26).

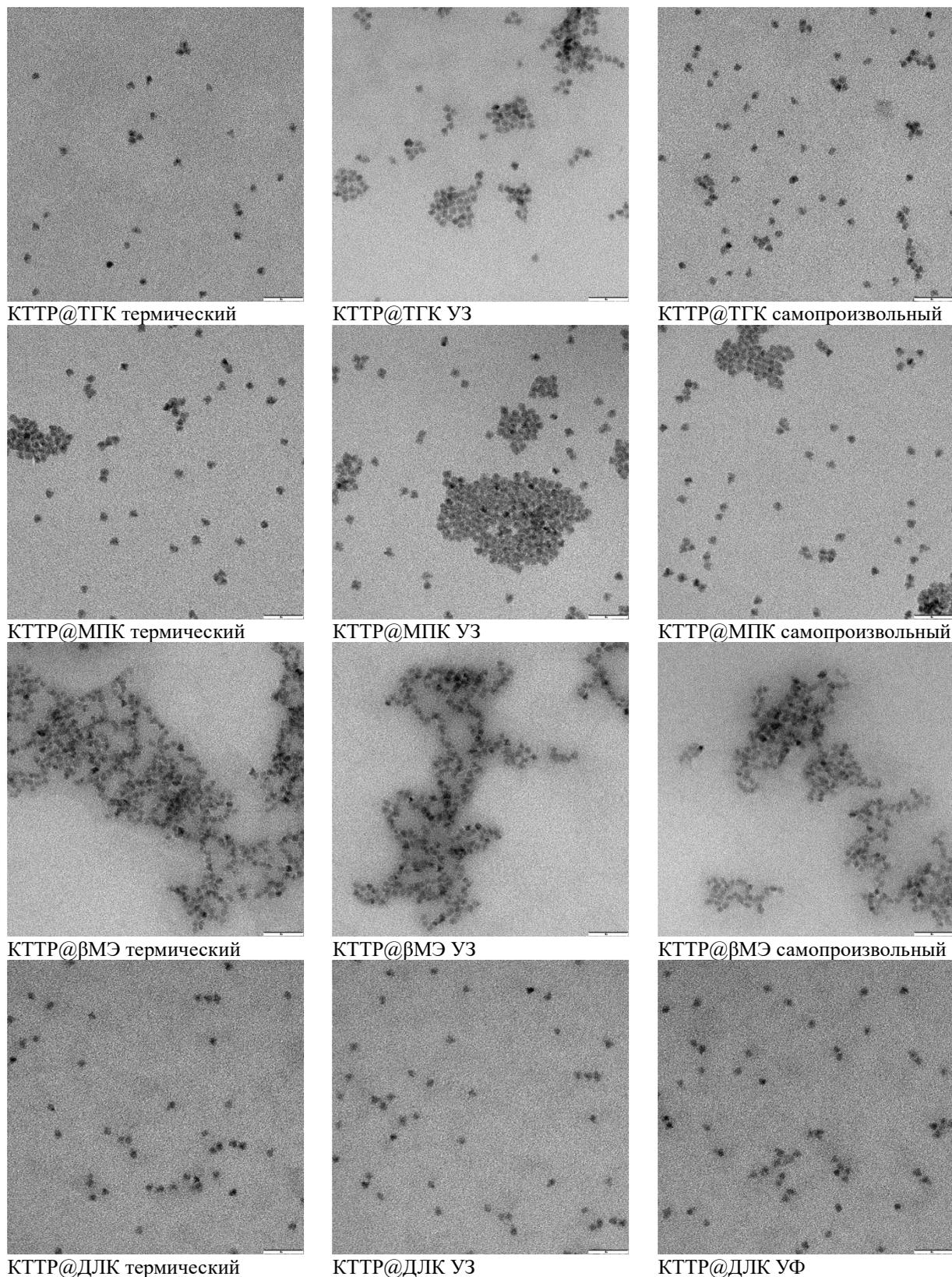


Рисунок 26. ПЭМ-снимки КТТР, модифицированных тиолами при помощи различных подходов лигандного обмена, величина размерной шкалы 50 нм.

### 4.3.3 Возможные причины увеличения ФЛ у КТТР, модифицированных тиольными лигандами.

Традиционно считается, что применение тиольных лигандов для гидрофилизации КТ приводит к снижению интенсивности ФЛ, поскольку тиолы могут играть роль ловушек для носителей заряда (дырок) приводя к их безызлучательной рекомбинации. Анализ литературных источников показал, что повышение КВ ФЛ для покрытых тиольными лигандами КТТР возможно. Существует несколько примеров проявления данного эффекта. В 2018 году Ким и соавторы [152] опубликовали исследование, в котором содержится информация о незначительном увеличении КВ ФЛ после замены лигандов на МПК для КТТР состава CdZnSeS/ZnS, и этот объяснили этот эффект влиянием толстой оболочки ZnS. В 2020 году Ли и соавторы [87] представили процедуру лигандного обмена с увеличением PLQY на 8,1% и объяснили увеличение PLQY пассивацией поверхностных дефектов атомами серы тиольных лигандов. ФЛ КТ является сложной функцией диэлектрической проницаемости, электростатических или дырочно-акцепторных взаимодействий с лигандами и пассивации. Присоединение тиольных лигандов на поверхность КТ влияет на волновые функции носителей заряда (электронов и дырок), тиольные лиганды могут захватывать дырки, что приводит к искажению путей рекомбинации экситона и соответствующему изменению КВ ФЛ. Для уточнения механизма усиления ФЛ мы рассчитали константы скорости излучательной ( $k_r$ ) и безызлучательной ( $k_{nr}$ ) электронно-дырочной рекомбинации для всех описанных образцов, включая исходные гидрофобные КТТР (Таблица 4).

Таблица 4. Константы излучательной и безызлучательной рекомбинации КТТР CdZnSeS/ZnS, исходных (стабилизированных олеиновой кислотой) и модифицированных тиольными лигандами с применением термального, ультразвукового и самопроизвольного (УФ в случае ДЛК) подходов метода лигандного обмена.

Лиганд	Термический					УЗ					Самопроизвольный				
	КВ ФЛ, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_{nr}$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_r/k_{nr}$	КВ ФЛ, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_{nr}$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_r/k_{nr}$	КВ ФЛ, %	$\langle\tau\rangle$ , нс	$k_r$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_{nr}$ , $\text{с}^{-1}\cdot 10^6$	$k_r/k_{nr}$
ОК	31	15	2.2	4.7	0.5	-/-					-/-				
ТГК	56	67	0.9	0.8	1.3	61	64	1.1	0.6	1.8	60	43	1.4	1.0	1.4
МПК	64	47	1.3	0.8	1.7	55	42	1.7	1.2	1.5	67	48	1.4	0.7	2.1
βМЭ	46	33	1.4	2.8	0.5	49	59	0.7	0.9	0.8	23	40	0.5	2.1	0.2
ДЛК	36	30	1.2	2.2	0.6	40	35	1.2	1.8	0.7	40	18	2.2	3.5	0.6

Как видно из полученных данных, присоединение всех описанных тиольных лигандов сопровождается снижением как  $k_r$ , так и  $k_{nr}$ . Для удобства представления данных был введен коэффициент пропорциональности ( $k_r / k_{nr}$ ), коррелирующий с увеличением ФЛ соответствующих образцов (Рисунок 27).

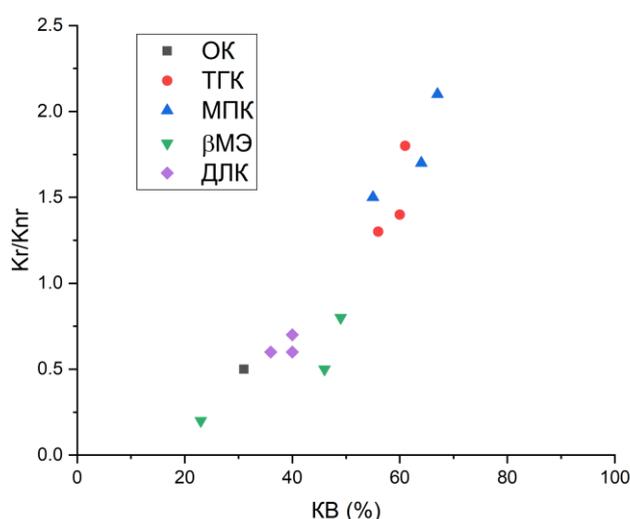


Рисунок 27. Зависимость коэффициента пропорциональности  $k_r/k_{nr}$  от КВ ФЛ исследуемых образцов КТТР CdZnSeS/ZnS, гидрофобных и модифицированных тиолами.

Максимальное значение  $k_r/k_{nr}$  2,1 было достигнуто для КТТР, модифицированных МПА, путем самопроизвольной гидрофиллизации. Значительное снижение  $k_{nr}$  отмечено для образцов, модифицированных ТГА и МПА (с  $4,7 \text{ с}^{-1}\cdot 10^6$  до  $0,8 \pm 0,3 \text{ с}^{-1}\cdot 10^6$ ). Относительно значений, полученных

для исходных гидрофобных КТТР, происходит снижение значений констант обоих процессов, однако относительное снижение  $k_{nr}$  выше. Снижение величины  $k_r$  скорее всего обусловлено упоминаемым эффектом захвата носителей заряда, что косвенно подтверждается пропорциональным увеличением времени жизни ФЛ. При этом больший вклад вносит снижение  $k_{nr}$  как следствие возрастания степени пассивации. Таким образом, различие в проявлении эффекта пассивации для КТТР и КТ ядро/оболочка аналогичного элементного состава может быть обусловлено разницей волновых функций электронов гетероструктуры и твердого раствора. Косвенным доказательством этой точки зрения является тот факт, что данный эффект сильнее выражен для КТТР, непокрытых дополнительным слоем ZnS (Рисунок 28).

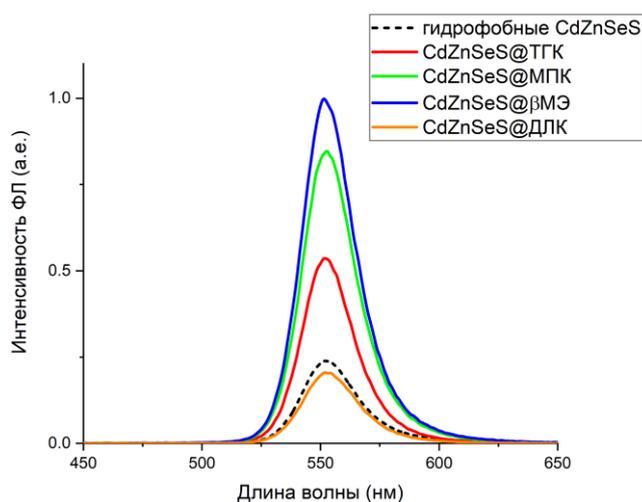


Рисунок 28. Относительное изменение интенсивности ФЛ при покрытии КТТР состава CdZnSeS тиольными лигандами.

Примечательным является то, что значения  $k_r$  и  $k_{nr}$  для КТТР, модифицированных ДЛК по гибричному УФ-методу практически соответствуют значениям констант для гидрофобных КТТР (при сопоставимом значении КВ ФЛ), что может свидетельствовать об ином механизме присоединения лиганда к поверхности. Предположительно, данный эффект объясняется тем, что при радикальном УФ-индуцированном разрыве дисульфидных связей  $\alpha$ -липоевой кислоты не происходит полного

протонирования концевых атомов серы (т.к. процесс происходит в органической среде). Следовательно процесс лигандного обмена происходит с участием заряженных радикалов  $\alpha$ -липоевой кислоты вместо молекул ДЛК и замещение исходных лигандов не происходит полностью, как в случае с химическим протоколом восстановления ДЛК.

#### ***Заключение по главе 4:***

Осуществлена гидрофилизация КТТР тремя различными методами: методом силанизации, методом инкапсуляции в амфифильный полимер и методом лигандного обмена. Осуществлен выбор оптимальных условий силанизации для КТТР. Описан процесс инкапсуляции КТТР в амфифильный полимер ПМАО-Джеффамин М1000. Разработана эффективная методика лигандного обмена для гидрофилизации КТТР молекулами тиолов: ТГК, МПК,  $\beta$ МЭ. Обоснована самопроизвольность данной методики с позиции теории ЖМКО. Разработана гибридная УФ методика для гидрофилизации КТТР молекулами ДЛК.

Изучена взаимосвязь оптических параметров КТТР от условий гидрофилизации для всех представленных методов и методик. Описан эффект увеличения КВ ФЛ для КТТР, модифицированных молекулами тиолов, предложено объяснение данного эффекта повышением степени пассивации КТТР. Изучена коллоидная стабильность КТТР, полученных описанными методами. На основании оптических характеристик получаемых КТТР, трудоемкости и воспроизводимости методик сделан вывод о перспективности метода лигандного обмена в целях получения люминесцентных меток для аналитического применения в водных средах.

## ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

### КТТР CdZnSeS

При проектировании аналитических и сенсорных систем необходимо обладать максимально полным знанием о свойствах применяемых компонентов. На сегодняшний день существует множество примеров применения КТ различной структуры в качестве меток в аналитических системах ввиду уникальности их оптических свойств, однако комплексность процедур синтеза и модификации КТ ограничивает потенциал их внедрения в существующие аналитические практики в обозримом будущем.

КТТР состава CdZnSeS/ZnS обладают рядом конкурентных преимуществ. Ввиду узкого пика ФЛ их интенсивность в пике выше, чем у аналогов при равном значении КВ ФЛ, соответственно при правильном подборе условий детектирования можно использовать более низкие концентрации. Свойства КТТР, получаемых одностадийным синтезом воспроизводимы на коммерческом уровне ( $\Delta\lambda \pm 5$  нм), а в представленной работе продемонстрирован ряд простых и воспроизводимых методов модификации их поверхности, приводящих к улучшению оптических свойств.

В зависимости от архитектуры системы, целевого аналита и среды анализа требования, предъявляемые к КТТР как к меткам, могут в значительной степени варьироваться. Необходимо рассмотреть физико-химические и оптические свойства КТТР с позиции их применения в аналитических системах и обозначить как их преимущества, так и слабые места. В качестве модельной системы использовано тушение ФЛ КТТР в присутствии фермента глюкозооксидазы (ГО). Данная система предполагает применение водного коллоида КТТР в качестве ФЛ субстрата, а селективность достигается за счет конъюгации детекторных антител с ферментом. Поскольку методики конъюгации белков тщательно изучены, данная система является универсальной для широко ряда аналитов, а механизм взаимодействия детекторной системы и КТТР не меняется в зависимости от целевого вещества.

В данной главе приведены результаты применения КТТР в модельной аналитической системе и предварительные аналитические характеристики выбранной системы.

Таким образом, основными задачами этой главы явились:

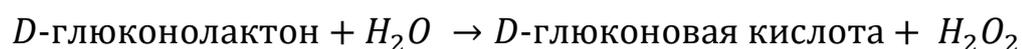
1) Апробация КТТР CdZnSeS/ZnS в модельной аналитической системе определения ГО;

2) Оценка аналитических характеристик применения КТТР на модельной аналитической системе;

Основные результаты главы подробно изложены в [153–155].

### **5.1. Аналитическая система на основе тушения ФЛ КТТР**

Нами рассмотрена потенциальная область применения КТТР в качестве ФЛ субстрата для ферментативного анализа. Преимуществом систем ферментативного тушения ФЛ являются простота оборудования и реализации методики анализа и универсальность. Анализ, основанный на модуляции ФЛ КТ продуктами ферментативной реакции, считается перспективным для разработки коммерческих тестов. В описываемой системе механизм тушения ФЛ основан на ферментативной генерации смеси тушителей в присутствии глюкозы. Под действием фермента ГО D-глюкоза переходит в полигидроксикислотную форму (D-глюконолактон) с выделением пероксида водорода. Затем уже D-глюконолактон гидролизует с образованием D-глюконовой кислоты и дополнительного пероксида водорода:



Следует отметить, что механизм ферментативного тушения ФЛ КТ в присутствии ГО до сих пор однозначно не описан. Существуют несколько предположительных путей тушения ФЛ: окисление поверхности КТ [156–158]; окисление и отщепление стабилизирующих лигандов [159,160]; перенос

электрона с образованием анионных ловушек на поверхности КТ [161]. Во всех приведенных механизмах в качестве основного тушителя рассматривают пероксид водорода. Таким образом, фактически тушение ФЛ КТТР осуществляется под воздействием смеси тушителей, однако основной вклад вносит именно пероксид водорода, что позволяет рассматривать его в качестве основного тушителя. Однако диапазоны концентраций пероксида водорода и ГО, применяемые в качестве тушителей несопоставимы, ввиду разницы молекулярных масс и накопления продуктов ферментативного окисления глюкозы в присутствии ГО во времени. С целью стандартизации протоколов все дальнейшие результаты представлены с применением ГО в качестве тушителя в среде водного раствора глюкозы с концентрацией 1 мг/мл.

### 5.1.1 Выбор способа поверхностной модификации КТТР

Как видно из представленных динамических кривых тушения ФЛ КТТР (Рисунок 29), потенциалом к аналитическому применению в системе, основанной на ферментативном тушении ФЛ, обладают только КТТР, модифицированные методом лигандного обмена.

Очевидно, что устойчивость ФЛ силанизированных КТТР к тушению обусловлена химической инертностью оболочки диоксида кремния. Учитывая её незначительную толщину ( $r = 13 \pm 5$  нм), механизм тушения, основанный на переносе электронов, представляется маловероятным.

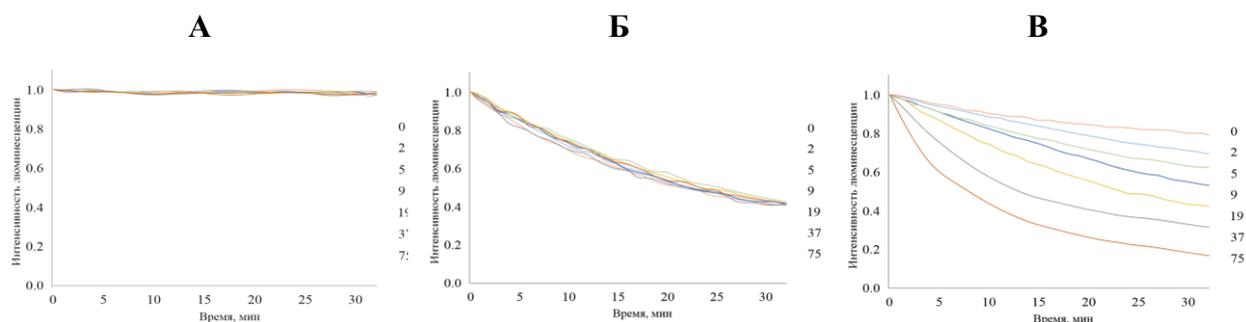


Рисунок 29. Динамические кривые тушения ФЛ КТТР, модифицированных методами силанизации (А), инкапсуляции в амфифильный полимер (Б) и лигандного обмена (В) в присутствии ГО в концентрации 0-75 нмоль/л.

Отсутствие зависимости между скоростью тушения ФЛ КТТР, инкапсулированных в полимер, и концентрацией ГО вероятно обусловлено скоростью диффузии пероксида водорода к поверхности КТТР и общей нестабильностью системы. Таким образом, диффузия является лимитирующей стадией и ограничивает аналитическое применение данного типа поверхностной модификации в описанной системе. На графике, соответствующем КТТР модифицированным молекулами ДЛК, наблюдается четкое разделение динамических кривых тушения в зависимости от концентрации ГО.

### *5.1.2 Форматы модельного анализа*

Аналитическая система, основанная на ферментативном тушении ФЛ КТТР, может быть реализована как в гомогенном, так и в гетерогенном форматах. Гомогенная система подразумевает нахождение всех компонентов аналитической системы в водной фазе исследуемого образца (Рисунок 30), что накладывает ограничения на возможности промывки и концентрирования, однако является простой и быстрой с точки зрения практической реализации.

Фактически, если рассматривать КТТР в качестве активной метки (т.е. люминесцентного субстрата) в данной системе возможно определять содержание глюкозы (при фиксированной концентрации ГО) или концентрацию ГО (при фиксированном содержании глюкозы). Определение прочих аналитов требует дополнительной модификации КТТР с целью применения их в качестве пассивной метки или внедрения дополнительных стадий разделения и концентрирования исследуемого образца, усложняя пробоподготовку и систему в целом. Таким образом, интерес представляет именно гетерогенный формат, поскольку он реализуем с использованием всех преимуществ рассматриваемой системы.

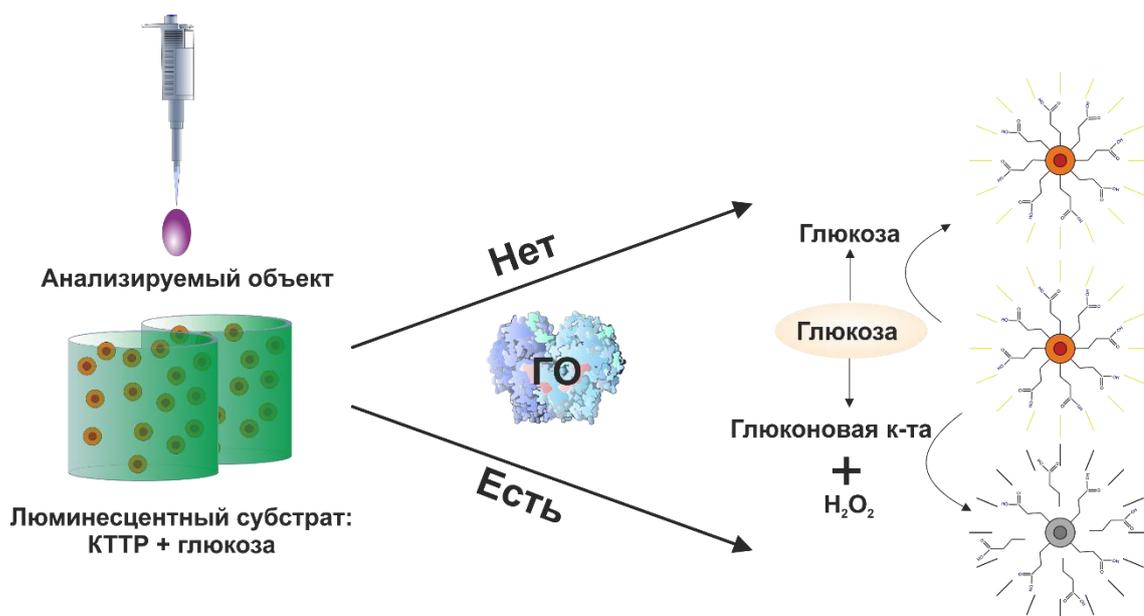


Рисунок 30. Принципиальная схема гомогенного формата аналитической системы, основанной на ферментативном тушении ФЛ КТТР в присутствии ГО.

Гетерогенный формат рассматриваемой системы подразумевает реализацию в формате, приближенном к классическому твердофазному иммуоферментному анализу (Рисунок 31). Захват аналита осуществляется путем инкубации на иммобилизованных антителах или иных объектах, обеспечивающих специфичное связывание. Меткой является конъюгат ГО с детекторным антителом или иным объектом, выполняющим его функцию. КТТР играют роль люминесцентного субстрата и применяются без дополнительных стадий сорбции или конъюгации. Подобная конструкция аналитической системы пригодна для бесконечно широкого спектра аналитов и позволяет получать сопоставимые результаты при их определении. Ключевым элементом аналитической системы является меченый фермент, а аналитический сигнал для различных аналитов (в равных условиях) может отличаться только ввиду изменения активности фермента при связывании с рецепторной молекулой. При этом данный формат является длительным и многоступенчатым.

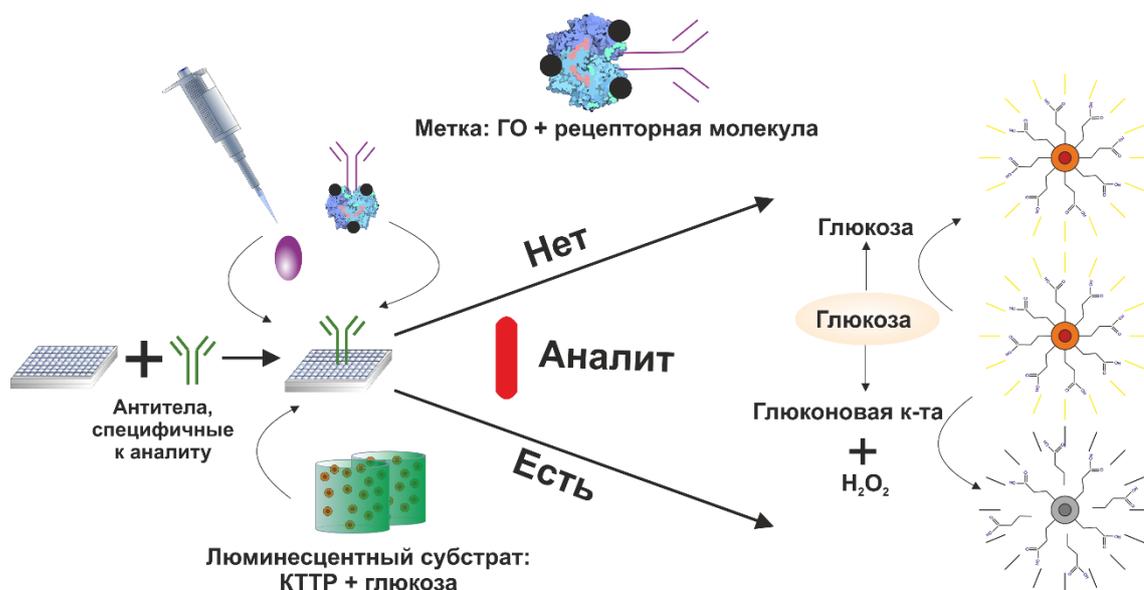


Рисунок 31. Принципиальная схема гетерогенного формата аналитической системы, основанной на ферментативном тушении ФЛ КТТР в присутствии ГО.

## 5.2. Применение КТТР в качестве люминесцентного субстрата

### 5.2.2 Гомогенный формат

Для апробации КТТР в формате гомогенного анализа моделировали систему для определения ГО. Люминесцентный субстрат представлял собой коллоид, содержащий примерно 10 нмоль/л КТТР (приблизительный расчет по оптической плотности относительно стандарта состава CdSe) и глюкозу с концентрацией 1 мг/мл в фосфатно-солевом буферном растворе (ФСБ). ФСБ выбран, поскольку является стандартной средой для анализа биологических объектов. Апробацию осуществляли для трех видов КТТР, основываясь на данных предварительной оценки коллоидной и фотостабильности: CdZnSeS/ZnS модифицированных лигандами ДЛК и βМЭ (CdZnSeS/ZnS@ДЛК и CdZnSeS/ZnS@βМЭ, соответственно) и CdZnSeS модифицированных лигандами βМЭ (CdZnSeS@βМЭ). Серию растворов, содержащих ГО в концентрации от 0 до 10 ммоль/л (в ФСБ) вносили в лунки микропланшета по 100 мкл, затем добавляли по 50 мкл люминесцентного субстрата и измеряли изменение интенсивности ФЛ в течение часа. По полученным данным строили динамические кривые тушения ФЛ.

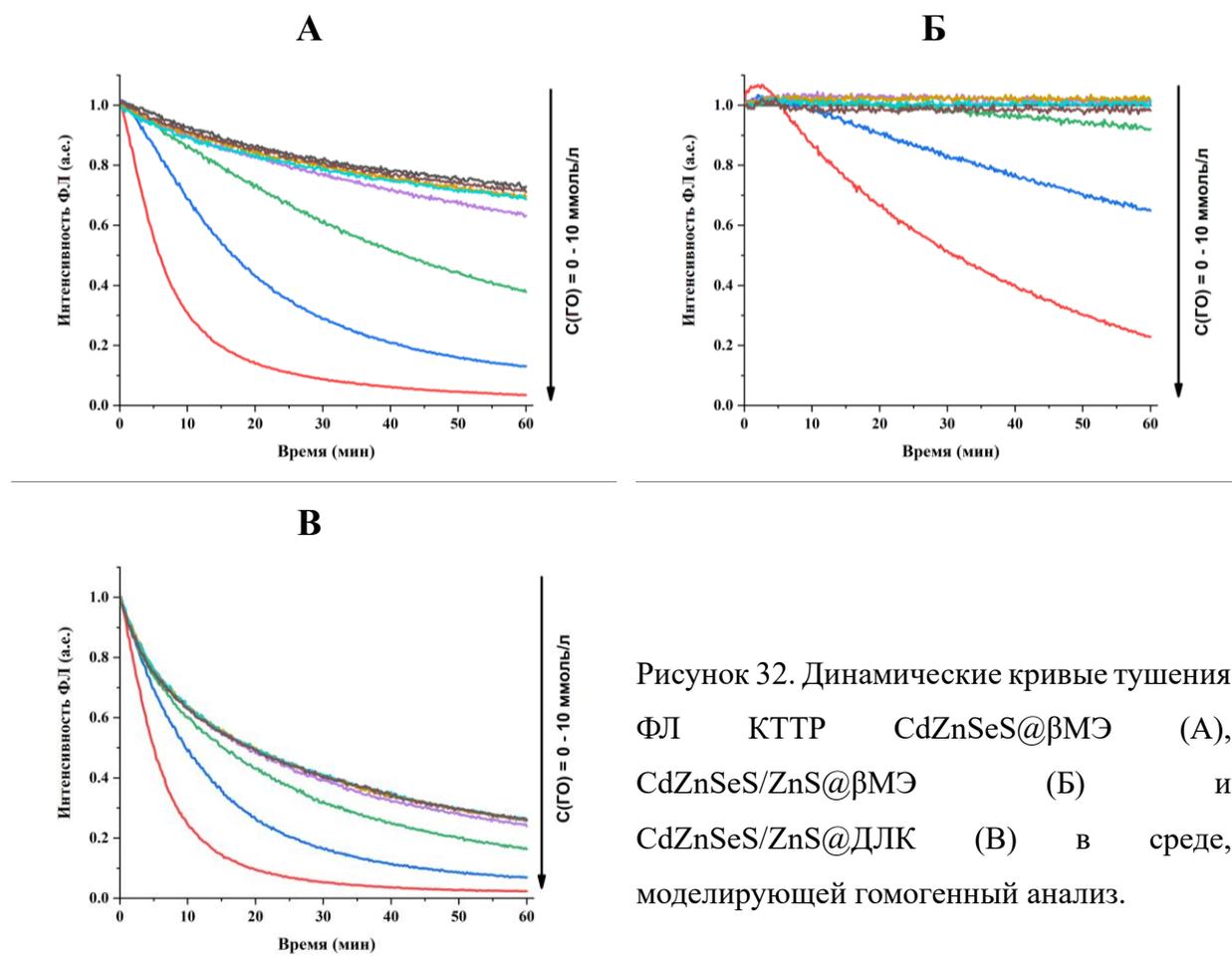


Рисунок 32. Динамические кривые тушения ФЛ КТТР CdZnSeS@βMЭ (А), CdZnSeS/ZnS@βMЭ (Б) и CdZnSeS/ZnS@ДЛК (В) в среде, моделирующей гомогенный анализ.

Из Рисунка 32 видно, что наименьшей чувствительностью к ферментативному тушению обладали CdZnSeS/ZnS@βMЭ, а чувствительность CdZnSeS/ZnS@ДЛК и CdZnSeS/ZnS@βMЭ сопоставима. Для КТТР CdZnSeS@βMЭ нужно отметить выраженное фоновое тушение ФЛ в отсутствие ГО, что может быть связано с коллоидной нестабильностью и восприимчивостью КТТР, модифицированных βMЭ, к влиянию pH и ионной силы. Отсутствие подобных эффектов у КТТР CdZnSeS/ZnS@βMЭ может свидетельствовать о некорректности представления о механизме ферментативного тушения ФЛ КТ как о процессе окислительной деградации лигандного слоя. Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность ФЛ в системах ферментативного тушения зависит в большей степени от строения люминесцентного ядра, а значит определяющим фактором является пассивация.

Путем построения зависимости интенсивности ФЛ от концентрации ГО на 10, 30 и 60 минутах тушения получали градуировочные кривые (Рисунок 33). Предел обнаружения (ПрО) ГО в модельной гомогенной системе рассчитывали путем подстановки утроенного сигнала шума (среднеквадратичное отклонение нулевого сигнала, полученного по 10 параллельным экспериментам) в уравнение концентрационной кривой. Полученные значения представлены в Таблице 5.

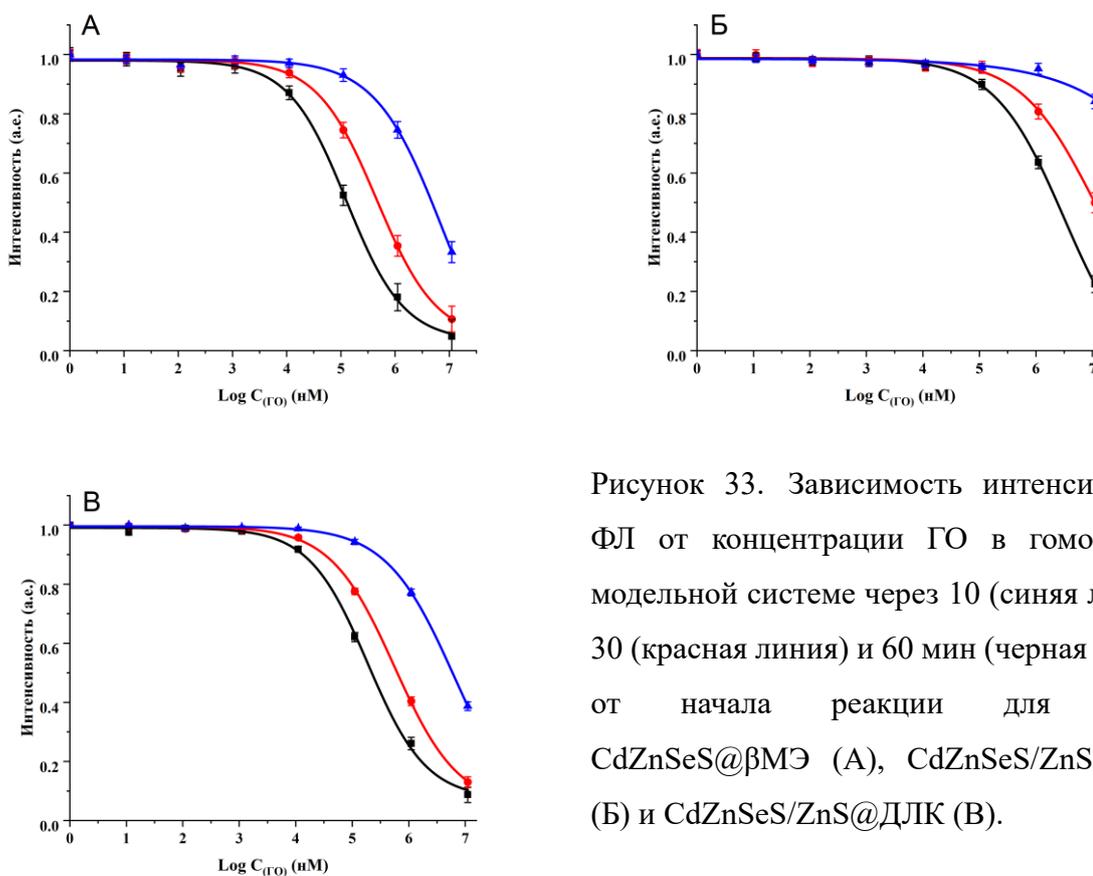


Рисунок 33. Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации ГО в гомогенной модельной системе через 10 (синяя линия), 30 (красная линия) и 60 мин (черная линия) от начала реакции для КТТР CdZnSeS@βMЭ (А), CdZnSeS/ZnS@βMЭ (Б) и CdZnSeS/ZnS@ДЛК (В).

Зависимости интенсивности ФЛ представлены в полулогарифмической шкале, поскольку диапазон рассматриваемых концентраций варьировали с шагом в один порядок. Следует отметить, что значения аппроксимированы сигмоидальной функцией, что связано с природой аналитического сигнала. Верхнее плато соответствует концентрации тушителя, недостаточного для эффективного тушения ФЛ КТТР, нижнее плато соответствует полному тушению ФЛ КТТР. Определение линейного диапазона осложнено ввиду нелинейной формы зависимости ФЛ от концентрации, что является, по-

видимому, результатом продолжающейся во времени реакции ферментативной генерации тушителя.

Таблица 5. Значения пределов обнаружения ГО (мкмоль/л), полученных в модельной гомогенной аналитической системе на основе ферментативного тушения ФЛ КТТР CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS, модифицированных лигандами тиолов.

Субстрат	CdZnSeS@βМЭ	CdZnSeS/ZnS@βМЭ	CdZnSeS/ZnS@ДЛК
ПрО (10 мин)	400	н/д	125
ПрО (30 мин)	25	630	16
ПрО (60 мин)	12	200	12

Выбор оптимальной метки по сути является компромиссом между чувствительностью анализа и устойчивостью системы к матричным и фоновым эффектам. Согласно полученным значениям, ПрО при 10 и 30 минутах тушения ФЛ значительно ниже в случае применения КТТР CdZnSeS/ZnS@ДЛК по сравнению с CdZnSeS@βМЭ. Однако на 60 минутах достигнуто одинаково низкое значение, поскольку накопление тушителя во времени позволяет накопить достаточный сигнал для улучшения соотношения сигнал/шум, позволяя исключить вклад фонового тушения математически (нормировкой интенсивности ФЛ к нулевой пробе). Полученный результат наглядно демонстрирует влияние свойств КТТР, применяемых в качестве люминесцентного субстрата, характеристики анализа.

### 5.2.2 Гетерогенный формат

Основываясь на результатах, полученных в гомогенной модели, для апробации в гетерогенной модели выбраны КТТР CdZnSeS/ZnS@ДЛК. Люминесцентный субстрат готовили аналогично гомогенному формату. Гетерогенный анализ моделировали путем применения селективного связывания стрептавидин-биотин. Роль метки выполняла биотинилированная по стандартной методике ГО [162]. Для осуществления выбора оптимальных условий, сорбцию стрептавидина осуществляли в 0,1 М ацетатном буферном

растворе (АЦБ, рН = 5,6), ФСБ (рН = 7,4) и гидрокарбонатном буферном растворе (ГКБ, рН = 8,6). Помещали по 100 мкл растворов, содержащих 5 мкг стрептавидина, в лунки микропланшета, затем осуществляли инкубацию при 37 °С в течение 2 часов, затем промывали лунки ФСБ (3x300 мкл). Инкубировали растворы биотинилированной ГО с концентрациями 10; 5; 2,5; 1,25; и 0,625 мкг/мл (по ГО) в ФСБ. Инкубацию проводили в течение 1 ч (в инкубаторе при 37 °С), затем так же промывали ФСБ для удаления не связавшихся компонентов. По полученным данным строили динамические кривые тушения ФЛ КТТР. Все представленные кривые (Рисунок 34) построены по усредненным из 4 параллельных опытов значениям. Выраженный и дифференцируемый эффект тушения наблюдался в образцах, где сорбция стрептавидина осуществлялась при рН = 5,6 и рН = 8,6. Наиболее равномерное и правильное распределение по концентрациям ГО характерно для образца в среде ГКБ, что позволяет сделать вывод, что сорбцию стрептавидина на лунках микропланшета следует осуществлять при рН = 8,6. Распределение углов наклона кривых тушения в зависимости от концентрации биотинилированной ГО свидетельствует о сохранении активности фермента при иммобилизации.

Для определения ПрО в модельных условиях гетерогенного анализа осуществляли эксперимент в оптимальных условиях (сорбция стрептавидина при рН = 8,6, люминесцентный субстрат на основе КТТР CdZnSeS/ZnS@ДЛК). Исследуемый диапазон концентраций составлял от 7 до 65 нмоль/л (концентрация биотинилированной ГО, внесенной в лунки микропланшета с иммобилизованным стрептавидином). По полученным данным строили динамические кривые тушения ФЛ и концентрационную зависимость (Рисунок 35А), затем осуществляли математическую обработку данных, аналогично гомогенному формату.

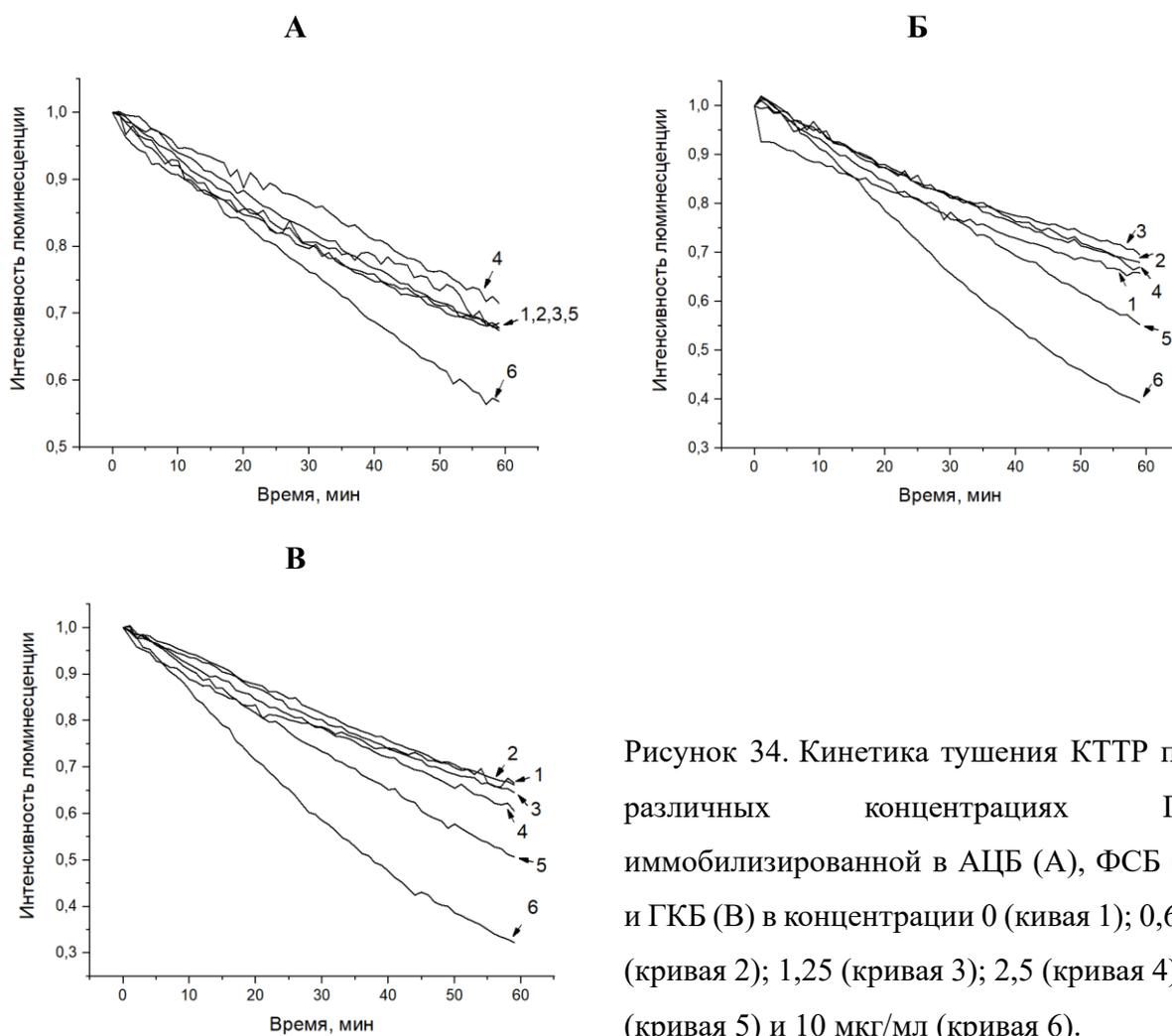


Рисунок 34. Кинетика тушения КТТР при различных концентрациях ГО, иммобилизированной в АЦБ (А), ФСБ (Б) и ГКБ (В) в концентрации 0 (кривая 1); 0,625 (кривая 2); 1,25 (кривая 3); 2,5 (кривая 4); 5 (кривая 5) и 10 мкг/мл (кривая 6).

Зависимость Штерна-Фольмера носит выраженный нелинейный характер, что обусловлено ферментативной природой генерации тушителя (Рисунок 35Б). Рассчитанные значения  $PrO$  составили 22 нмоль/л на 30 минуте и 13 нмоль/л на 60 минуте тушения. Более выраженное распределение кинетических кривых тушения ФЛ для гетерогенного формата наблюдается при более низких концентрациях фермента. Этот эффект можно объяснить высокой локальной концентрацией пероксида водорода и возможным увеличением активности фермента после конъюгации [163].

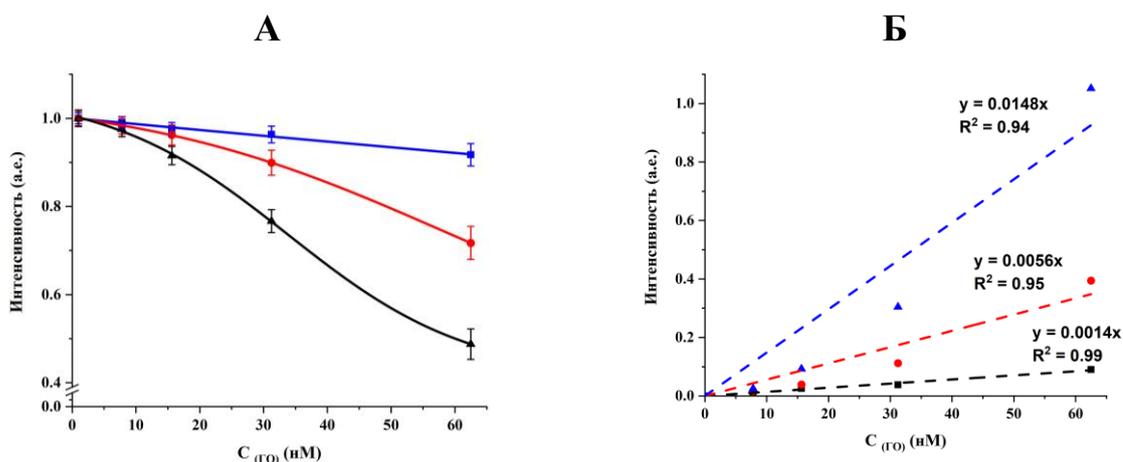


Рисунок 35. Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации ГО в гетерогенной модельной системе через 10 (синяя линия), 30 (красная линия) и 60 мин (черная линия) для КТТР CdZnSeS/ZnS@ДЛК (А) и соответствующий график в координатах Штерна-Фольмера (Б).

Полученные данные подтверждают перспективность применения КТТР в качестве люминесцентного субстрата.

#### *Заключение по 5 главе:*

Осуществлена апробация КТТР в модельной аналитической системе, основанной на ферментативном окислении глюкозы ферментом ГО с выделением тушителя ФЛ – пероксида водорода. По результатам апробации КТТР в модельных условиях определено, что наилучшим сочетанием чувствительности к присутствию пероксида водорода и устойчивостью к фоновому тушению обладают КТТР состава CdZnSeS/ZnS, модифицированные ДЛК. Экспериментально установлены пределы обнаружения биотинилированной ГО 12 мкмоль/л в гомогенном и 13 нмоль/л в гетерогенном формате, таким образом гетерогенный формат является более перспективным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Установлено влияние условий одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза в инертном органическом растворителе (включая наращивание оболочки ZnS) на оптические и размерные свойства КТТР CdZnSeS. Продемонстрирована возможность контролируемого изменения длины волны максимума фотолюминесценции (ФЛ) КТТР состава CdZnSeS в диапазоне 530–610 нм за счет изменения соотношений реагентов, вводимых в реакционную смесь. Показано, что с возрастанием доли кадмия в смеси вводимых реагентов возрастает число центров нуклеации, что обуславливает нелинейность изменений оптических и размерных свойств. Продемонстрировано определяющее влияние количества вводимого в реакционную смесь кадмия на количественный выход реакции и положение пика ФЛ результирующих КТТР.

2) Разработана методика гидрофилизации КТТР оболочкой диоксида кремния, позволяющая минимизировать снижение интенсивности ФЛ. Показано, что наименее выраженного тушения ФЛ при силанизации КТТР можно достичь при использовании обратной микроэмульсии на основе анионогенного ПАВ (Aerosol OT). В оптимальных условиях снижение квантового выхода (КВ) ФЛ составило с 45 до 27 %. Продемонстрировано влияние дисперсионной среды на морфологию оболочек диоксида кремния и определено, что получение моодисперсных наночастиц размером порядка 30 нм возможно при использовании изookтана в качестве дисперсионной среды в обратной микроэмульсии на основе ПАВ Aerosol OT.

3) Разработан комплекс методик гидрофилизации КТТР тиольными соединениями, включая самопроизвольный, термический, ультразвуковой и фотоиндуцированный подходы. Продемонстрировано увеличение квантового выхода (КВ) ФЛ при модификации КТТР тиольными соединениями (с 31 до  $61 \pm 5$  % в случае применения 3-меркаптопропионовой и тиогликолевой кислот). Предложено объяснение возрастания КВ ФЛ за счет

пассивации КТТР CdZnSeS лигандами ряда тиолов. Предложено объяснение осуществимости лигандного обмена без введения дополнительного депротонирующего агента с позиции теории жестких и мягких кислот и оснований: за счет *in situ* депротонирования тиольной группы исходными лигандами на поверхности КТТР. Показана склонность КТТР, модифицированных 2-меркаптоэтанолом к агрегации.

4) Осуществлена апробация КТТР, модифицированных лигандами тиолов, в модели аналитической системы, основанной на ферментативной генерации тушителя глюкозооксидазой (ГО). Экспериментально установлены пределы обнаружения биотинилированной ГО 12 мкмоль/л в гомогенном и 13 нмоль/л в гетерогенном формате. Полученные данные указывают на перспективность применения КТТР в разработке аналитических систем, в частности в гетерогенном формате анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Екимов А.И., Онущенко А.А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34, № 6. С. 363–366.
2. Сперанская Е.С. Квантовые точки на основе селенида кадмия: получение, модификация и применение в иммунохимическом анализе: Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Саратов: ФГБОУ ВО СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2013.
3. Yoffe A.D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // *Advances in Physics*. 2001. Vol. 50, № 1. P. 1–208.
4. Yoffe A.D. Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Advances in Physics*. 2002. Vol. 51, № 2. P. 799–890.
5. Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties / ed. Klimov V.I. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004. 484 p.
6. Jia H., Wang F., Tan Z. Material and device engineering for high-performance blue quantum dot light-emitting diodes // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 25. P. 13186–13224.
7. Arya H. et al. Quantum dots in bio-imaging: Revolution by the small // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2005. Vol. 329, № 4. P. 1173–1177.
8. Алфёров Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. 1997. Т. 32, № 1. С. 3–18.
9. Bera D. et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review // *Materials*. 2010. Vol. 3, № 4. P. 2260–2345.
10. Bukowski T.J., Simmons J.H. Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2002. Vol. 27, № 3–4. P. 119–142.
11. Kargozar S. et al. Quantum Dots: A Review from Concept to Clinic // *Biotechnol. J.* 2020. Vol. 15, № 12. E. 2000117.
12. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007.
13. Vastola G., Zhang Y.-W., Shenoy V.B. Experiments and modeling of alloying in self-assembled quantum dots // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2012. Vol. 16, № 2. P. 64–70.
14. Lei D. et al. Recent progress in the fields of tuning the band gap of quantum dots // *Sci. China Technol. Sci.* 2012. Vol. 55, № 4. P. 903–912.
15. Li Z. et al. Carrier Dynamics in Alloyed Chalcogenide Quantum Dots and Their Light-Emitting Devices // *Adv. Energy Mater.* 2021. Vol. 11, № 40. E. 2101693.

16. Sahu J. et al. A review on alloyed quantum dots and their applications as photocatalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. E. S036031992301844X.
17. Aubert T. et al. Homogeneously Alloyed  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  Quantum Dots ( $0 \leq x \leq 1$ ): An Efficient Synthesis for Full Optical Tunability // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25, № 12. P. 2388–2390.
18. Liu B. et al. Semiconductor Solid-Solution Nanostructures: Synthesis, Property Tailoring, and Applications // *Small*. 2017. Vol. 13, № 45. E. 1701998.
19. Shen H. et al. Highly Efficient Blue–Green Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using Stable Low-Cadmium Quaternary-Alloy  $\text{ZnCdSSe/ZnS}$  Core/Shell Nanocrystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 10. P. 4260–4265.
20. Adegoke O. et al. Gradient band gap engineered alloyed quaternary/ternary  $\text{CdZnSeS/ZnSeS}$  quantum dots: an ultrasensitive fluorescence reporter in a conjugated molecular beacon system for the biosensing of influenza virus RNA // *J. Mater. Chem. B*. 2016. Vol. 4, № 8. P. 1489–1498.
21. Kim J.-U. et al. Widely Tunable Emissions of Colloidal  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  Alloy Quantum Dots Using a Constant Zn/Cd Precursor Ratio // *J. nanosci nanotechnol.* 2011. Vol. 11, № 1. P. 725–729.
22. Regulacio M.D., Han M.Y. Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals // *Acc. Chem. Res.* 2010. Vol. 43, № 5. P. 621–630.
23. Antanovich A. et al.  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$  Alloyed Nanoplatelets with Continuously Tunable Blue-Green Emission // *Chem. Mater.* 2022. Vol. 34, № 23. P. 10361–10372.
24. Wei S.-H., Zhang S.B., Zunger A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys // *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 87, № 3. P. 1304–1311.
25. Ingole P.P. et al. Band Gap Bowing at Nanoscale: Investigation of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  Alloy Quantum Dots through Cyclic Voltammetry and Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 14. P. 7376–7383.
26. Kim M.R., Park S.-Y., Jang D.-J. Composition Variation and Thermal Treatment of  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Alloy Nanoparticles to Exhibit Controlled and Efficient Luminescence // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, № 14. P. 6452–6457.
27. Hens Z., Čapek R.K. Size tuning at full yield in the synthesis of colloidal semiconductor nanocrystals, reaction simulations and experimental verification // *Coordination Chemistry Reviews*. 2014. Vol. 263–264. P. 217–228.
28. Wang Y. et al. Quaternary Alloy Quantum Dots: Toward Low-Threshold Stimulated Emission and All-Solution-Processed Lasers in the Green Region // *Advanced Optical Materials*. 2015. Vol. 3, № 5. P. 652–657.
29. Prodanov M.F., Vashchenko V.V., Srivastava A.K. Progress toward blue-emitting (460–475 nm) nanomaterials in display applications // *Nanophotonics*. 2021. Vol. 10, № 7. P. 1801–1836.
30. Sánchez-Solís A. et al. Light-emitting diodes based on quaternary  $\text{CdZnSeS}$  quantum dots // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 235. E. 118025.

31. Xu B. et al. High quality quaternary-alloyed ZnCdSSe/ZnS quantum dots with single photoluminescence decay channel and high device stability // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 240. E. 118463.
32. Lee H., Yang H., Holloway P.H. Single-step growth of colloidal ternary ZnCdSe nanocrystals // *Journal of Luminescence*. 2007. Vol. 126, № 2. P. 314–318.
33. Deng Z., Yan H., Liu Y. Band Gap Engineering of Quaternary-Alloyed ZnCdSSe Quantum Dots via a Facile Phosphine-Free Colloidal Method // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 49. P. 17744–17745.
34. Paliwal U., Sharma G., Joshi K.B. Characterization of the electronic and vibrational properties of  $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$  ( $y = 0.25, 0.75$ ) mixed crystals by a first-principles method // *J Mater Sci*. 2019. Vol. 54, № 2. P. 1382–1394.
35. Chanda S. et al. First-principle calculations of structural and optoelectronic properties of cubic  $Cd_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  quaternary alloys with modified Becke–Johnson (mBJ) functional // *Indian J Phys*. 2021. Vol. 95, № 11. P. 2313–2325.
36. Harrison M.A. et al. CdSSe Nanocrystals with Induced Chemical Composition Gradients // *Isr. J. Chem*. 2012. Vol. 52, № 11–12. P. 1063–1072.
37. Zimdars J., Bredol M. On the influence of coordinating solvents on the reduction of selenium for the phosphine-free synthesis of metal selenide nanoparticles // *New J. Chem*. 2016. Vol. 40, № 2. P. 1137–1142.
38. Zhang J. et al. Bright Gradient-Alloyed  $CdSe_xS_{1-x}$  Quantum Dots Exhibiting Cyan-Blue Emission // *Chem. Mater*. 2016. Vol. 28, № 2. P. 618–625.
39. Pan A. et al. Quaternary Alloy Semiconductor Nanobelts with Bandgap Spanning the Entire Visible Spectrum // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 27. P. 9502–9503.
40. Pan A. et al. Spatial Composition Grading of Quaternary ZnCdSSe Alloy Nanowires with Tunable Light Emission between 350 and 710 nm on a Single Substrate // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 2. P. 671–680.
41. Kwon S.J. et al. Structural Origin of the Band Gap Anomaly of Quaternary Alloy  $Cd_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  Nanowires, Nanobelts, and Nanosheets in the Visible Spectrum // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 5. P. 5486–5499.
42. Susumu K. et al. Purple-, Blue-, and Green-Emitting Multishell Alloyed Quantum Dots: Synthesis, Characterization, and Application for Ratiometric Extracellular pH Sensing // *Chem. Mater*. 2017. Vol. 29, № 17. P. 7330–7344.
43. Wang Z. et al. Quaternary Alloy Quantum Dots as Fluorescence Probes for Total Acidity Detection of Paper-Based Relics // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 7. E. 1726.
44. Prusty D., Paramanik L., Parida K. Recent Advances on Alloyed Quantum Dots for Photocatalytic Hydrogen Evolution: A Mini-Review // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, № 6. P. 4670–4686.
45. Prusty D. et al. Defect Control via Compositional Engineering of Zn-Cu-In-S Alloyed QDs for Photocatalytic  $H_2O_2$  Generation and Micropollutant Degradation: Affecting Parameters, Kinetics, and Insightful Mechanism // *Inorg. Chem*. 2022. Vol. 61, № 47. P. 18934–18949.

46. Prusty D. et al. Unraveling the photocatalytic efficiency of quinary alloyed QDs for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production and antibiotic degradation with detail kinetic and influencing factor study // *Surfaces and Interfaces*. 2023. Vol. 39. E. 102999.
47. Xue B. et al. Synthesis of NAC capped near infrared-emitting CdTeS alloyed quantum dots and application for in vivo early tumor imaging // *Dalton Trans*. 2012. Vol. 41, № 16. E. 4935.
48. Saikia K., Deb P., Kalita E. Sensitive fluorescence response of ZnSe(S) quantum dots: an efficient fluorescence probe // *Phys. Scr*. 2013. Vol. 87, № 6. E. 065802.
49. Saikia K., Deb P., Kalita E. Facile synthesis of highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dot for biomedical imaging // *Current Applied Physics*. 2013. Vol. 13, № 5. P. 925–930.
50. Zhao F., Kim J. Optical Fiber Temperature Sensor Utilizing Alloyed Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Quantum Dots // *J nanosci nanotechnol*. 2014. Vol. 14, № 8. P. 6008–6011.
51. Ahmadpour H., Hosseini S.M.M. A solid-phase luminescence sensor based on molecularly imprinted polymer-CdSeS/ZnS quantum dots for selective extraction and detection of sulfasalazine in biological samples // *Talanta*. 2019. Vol. 194. P. 534–541.
52. Hoang Q.B. et al. Size-dependent reactivity of highly photoluminescent CdZnTeS alloyed quantum dots to mercury and lead ions // *Chemical Physics*. 2022. Vol. 552. E. 111378.
53. Zheng Y., Yang Z., Ying J.Y. Aqueous Synthesis of Glutathione-Capped ZnSe and Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Alloyed Quantum Dots // *Adv. Mater*. 2007. Vol. 19, № 11. P. 1475–1479.
54. Li W. et al. Highly fluorescent water soluble Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-step synthesis and the alloy effect of Zn // *J. Mater. Chem*. 2010. Vol. 20, № 11. E. 2133.
55. Cao J. et al. Facile synthesis of high-quality water-soluble N-acetyl-l-cysteine-capped Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/ZnS core/shell quantum dots emitting in the violet–green spectral range // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 348, № 2. P. 369–376.
56. Al-Jamal W.T. et al. Functionalized-Quantum-Dot-Liposome Hybrids as Multimodal Nanoparticles for Cancer // *Small*. 2008. Vol. 4, № 9. P. 1406–1415.
57. Yang C. et al. Folate receptor–targeted quantum dot liposomes as fluorescence probes // *Journal of Drug Targeting*. 2009. Vol. 17, № 7. P. 502–511.
58. Qi W., Yimin C. Multifunctional quantum dots and liposome complexes in drug delivery // *J Biomed Res*. 2018. Vol. 32, № 2. E. 91.
59. Park S.Y. et al. Long-term stability of CdSe/CdZnS quantum dot encapsulated in a multi-lamellar microcapsule // *Nanotechnology*. 2015. Vol. 26, № 27. E. 275602.
60. Chen Y. et al. CdS QDs-chitosan microcapsules with stimuli-responsive property generated by gas–liquid microfluidic technique // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015. Vol. 125. P. 21–27.

61. Xie X. et al. Microfluidic Fabrication of Colloidal Nanomaterials-Encapsulated Microcapsules for Biomolecular Sensing // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 3. P. 2015–2020.
62. Stender A.S. et al. Single Cell Optical Imaging and Spectroscopy // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 4. P. 2469–2527.
63. Zyuzin M.V., Timin A.S., Sukhorukov G.B. Multilayer Capsules Inside Biological Systems: State-of-the-Art and Open Challenges // *Langmuir.* 2019. Vol. 35, № 13. P. 4747–4762.
64. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1968. Vol. 26, № 1. P. 62–69.
65. Koole R. et al. On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 7. P. 2503–2512.
66. Goftman V.V. et al. Synthesis, modification, bioconjugation of silica coated fluorescent quantum dots and their application for mycotoxin detection // *Biosensors and Bioelectronics.* 2016. Vol. 79. P. 476–481.
67. Adegoke O. et al. An ultrasensitive SiO<sub>2</sub>-encapsulated alloyed CdZnSeS quantum dot-molecular beacon nanobiosensor for norovirus // *Biosensors and Bioelectronics.* 2016. Vol. 86. P. 135–142.
68. Sobolev A. et al. Synthesis and silanization of CdSeZnS/ZnS quantum dots with blue and green emission // *Saratov Fall Meeting 2018: Computations and Data Analysis: from Nanoscale Tools to Brain Functions* / ed. Postnov D.E. Saratov, Russian Federation: SPIE, 2019. E. 163.
69. Wang J. et al. Silica-based nanocomposites via reverse microemulsions: classifications, preparations, and applications // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6, № 9. E. 4418.
70. Jun B.H. et al. Ultrasensitive, Biocompatible, Quantum-Dot-Embedded Silica Nanoparticles for Bioimaging // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 9. P. 1843–1849.
71. Hongzhi L., Shoufang X. Functional monomer-template-QDs sandwich structure for mesoporous structured bovine hemoglobin imprinted ratiometric fluorescence sensor // *Talanta.* 2017. Vol. 165. P. 482–488.
72. Wang S. et al. Silica encapsulation of highly luminescent hydrophobic quantum dots by two-step microemulsion method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2012. Vol. 395. P. 24–31.
73. Goryacheva O.A. et al. Influence of particle architecture on the photoluminescence properties of silica-coated CdSe core/shell quantum dots // *Anal Bioanal Chem.* 2022. Vol. 414, № 15. P. 4427–4439.
74. Li L. et al. Classification, Synthesis, and Application of Luminescent Silica Nanoparticles: a Review // *Nanoscale Res Lett.* 2019. Vol. 14, № 1. E. 190.
75. Grau-Carbonell A. et al. *In Situ* Study of the Wet Chemical Etching of SiO<sub>2</sub> and Nanoparticle@SiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanospheres // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. Vol. 4, № 2. P. 1136–1148.

76. Smith A.M. et al. A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dots // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8, № 33. E. 3895.
77. Lees E.E. et al. The Preparation of Colloidally Stable, Water-Soluble, Biocompatible, Semiconductor Nanocrystals with a Small Hydrodynamic Diameter // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 5. P. 1121–1128.
78. Speranskaya E.S. et al. Hydrophilic, Bright CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots as Cd-Free Fluorescent Labels in Quantitative Immunoassay // *Langmuir*. 2014. Vol. 30, № 25. P. 7567–7575.
79. Potapkin D.V. et al. Fluorescent quantum dot hydrophilization with PAMAM dendrimer // *J Nanopart Res.* 2016. Vol. 18, № 5. E. 108.
80. Kundu S. et al. Synthesis of luminescent biotinylated multivalent dendrimer encapsulated quantum dots and investigation on its physico-chemical interactions with biological receptor avidin // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 234. E. 117940.
81. Luccardini C. et al. Size, Charge, and Interactions with Giant Lipid Vesicles of Quantum Dots Coated with an Amphiphilic Macromolecule // *Langmuir*. 2006. Vol. 22, № 5. P. 2304–2310.
82. Booth M. et al. Amphipol-encapsulated CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots with excellent colloidal stability // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, № 43. E. 20559.
83. Zharkova I.S. et al. Influence of electric field on the properties of the polymer stabilized luminescent quantum dots in aqueous solutions // *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 176. P. 65–70.
84. Karatrantos A.V. et al. From Ionic Nanoparticle Organic Hybrids to Ionic Nanocomposites: Structure, Dynamics, and Properties: A Review // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 13, № 1. E. 2.
85. Sobhanan J. et al. Luminescent quantum dots: Synthesis, optical properties, bioimaging and toxicity // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2023. Vol. 197. E. 114830.
86. Wei N. et al. Characterization of the Ligand Exchange Reactions on CdSe/ZnS QDs by Capillary Electrophoresis // *Langmuir*. 2019. Vol. 35, № 14. P. 4806–4812.
87. Le T.-H. et al. Zero reduction luminescence of aqueous-phase alloy core/shell quantum dots via rapid ambient-condition ligand exchange // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 564. P. 88–98.
88. Jin Y.-R., Liu Y., Jiang F.-L. Positive Sorption Behaviors in the Ligand Exchanges for Water-Soluble Quantum Dots and a Strategy for Specific Targeting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 13, № 43. P. 51746–51758.
89. Boles M.A. et al. The surface science of nanocrystals // *Nature Mater.* 2016. Vol. 15, № 2. P. 141–153.
90. Hartley C.L., Dempsey J.L. Electron-Promoted X-Type Ligand Displacement at CdSe Quantum Dot Surfaces // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 2. P. 1151–1157.
91. Liu M. et al. Thermodynamic Implications of the Ligand Exchange with Alkylamines on the Surface of CdSe Quantum Dots: The Importance of Ligand–Ligand Interactions // *J. Phys. Chem. C*. 2020. Vol. 124, № 8. P. 4613–4625.

92. Zhang X., Hudson M., Castellano F. Selective Passivation of Electron Trap States in InP Quantum Dots with X-type Ligand Benzoic Acids // *Proceedings of the nanoGe Fall Meeting 2021*. Online, Spain: Fundació Scito, 2021.
93. Jeong D.-W. et al. Efficient Addition of Desired Carboxylate Ligands to CdSe Quantum Dots Passivated with Phosphonic Acids // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 41. P. 22929–22936.
94. Du Fossé I. et al. Effect of Ligands and Solvents on the Stability of Electron Charged CdSe Colloidal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125, № 43. P. 23968–23975.
95. Prather K.V., Stoffel J.T., Tsui E.Y. Z-Type Ligand Coordination at Colloidal Semiconductor Nanocrystals Modifies Surface Electrostatics // *Chem. Mater.* 2022. Vol. 34, № 9. P. 3976–3984.
96. Dümbgen K.C. et al. Surface Chemistry of InP Quantum Dots, Amine–Halide Co-Passivation, and Binding of Z-Type Ligands // *Chem. Mater.* 2023. Vol. 35, № 3. P. 1037–1046.
97. Dubois F. et al. A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 3. P. 482–483.
98. Susumu K. et al. Recent development of dihydrolipoic acid appended ligands for robust and biocompatible quantum dots / ed. Parak W.J., Osinski M., Yamamoto K. San Francisco, California, USA, 2013. E. 859515.
99. Knauf R.R., Lennox J.C., Dempsey J.L. Quantifying Ligand Exchange Reactions at CdSe Nanocrystal Surfaces // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 13. P. 4762–4770.
100. Shen Y. et al. In-Situ Microfluidic Study of Biphasic Nanocrystal Ligand-Exchange Reactions Using an Oscillatory Flow Reactor // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 51. P. 16333–16337.
101. De Roo J. The Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals Capped by Organic Ligands // *Chem. Mater.* 2023. Vol. 35, № 10. P. 3781–3792.
102. Hines D.A., Kamat P.V. Quantum Dot Surface Chemistry: Ligand Effects and Electron Transfer Reactions // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 27. P. 14418–14426.
103. Ip A.H. et al. Hybrid passivated colloidal quantum dot solids // *Nature Nanotech.* 2012. Vol. 7, № 9. P. 577–582.
104. Aldana J., Wang Y.A., Peng X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 36. P. 8844–8850.
105. Brown P.R. et al. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 6. P. 5863–5872.
106. Susumu K., Mei B.C., Mattoussi H. Multifunctional ligands based on dihydrolipoic acid and polyethylene glycol to promote biocompatibility of quantum dots // *Nat Protoc.* 2009. Vol. 4, № 3. P. 424–436.
107. Lesiak A. et al. pH-dependent fluorescence of thiol-coated CdSe/CdS quantum dots in an aqueous phase // *Nanotechnology*. 2021. Vol. 32, № 7. E. 075705.

108. Medintz I.L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nature Mater.* 2005. Vol. 4, № 6. P. 435–446.
109. Han H., Sheng Z., Liang J. Electrogenerated chemiluminescence from thiol-capped CdTe quantum dots and its sensing application in aqueous solution // *Analytica Chimica Acta.* 2007. Vol. 596, № 1. P. 73–78.
110. Schwabacher J.C., Kodaimati M.S., Weiss E.A. Origin of the pH Dependence of Emission of Aqueous Dihydrolipoic Acid-Capped PbS Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 28. P. 17574–17579.
111. Qian J. et al. Controlling over the terminal functionalities of thiol-capped CdZnTe QDs to develop fluorescence nanosensor for selective discrimination and determination of Fe(II) ions // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2020. Vol. 322. E. 128636.
112. Mili K. et al. Application of thiol capped ZnS quantum dots as a fluorescence probe for determination of tetracycline residues // *Solid State Communications.* 2023. Vol. 360. E. 115040.
113. Anfossi L. et al. A lateral flow immunoassay for straightforward determination of fumonisin mycotoxins based on the quenching of the fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots by gold and silver nanoparticles // *Microchim Acta.* 2018. Vol. 185, № 2. E. 94.
114. Huang C. et al. A new approach for quantitative determination of glucose by using CdSe/ZnS quantum dots // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2008. Vol. 130, № 1. P. 338–342.
115. Shu J., Tang D. Current Advances in Quantum-Dots-Based Photoelectrochemical Immunoassays // *Chemistry An Asian Journal.* 2017. Vol. 12, № 21. P. 2780–2789.
116. Lin Z. et al. Optical transformation of a CdTe quantum dot-based paper sensor for a visual fluorescence immunoassay induced by dissolved silver ions // *J. Mater. Chem. B.* 2017. Vol. 5, № 4. P. 826–833.
117. Qiu Z. et al. CdTe/CdSe quantum dot-based fluorescent aptasensor with hemin/G-quadruplex DNzyme for sensitive detection of lysozyme using rolling circle amplification and strand hybridization // *Biosensors and Bioelectronics.* 2017. Vol. 87. P. 18–24.
118. Qiu Z., Shu J., Tang D. Bioresponsive Release System for Visual Fluorescence Detection of Carcinoembryonic Antigen from Mesoporous Silica Nanocontainers Mediated Optical Color on Quantum Dot-Enzyme-Impregnated Paper // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, № 9. P. 5152–5160.
119. Jin D. et al. Quantitative determination of uric acid using CdTe nanoparticles as fluorescence probes // *Biosensors and Bioelectronics.* 2016. Vol. 77. P. 359–365.
120. Yuan J., Gaponik N., Eychmüller A. Application of Polymer Quantum Dot-Enzyme Hybrids in the Biosensor Development and Test Paper Fabrication // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84, № 11. P. 5047–5052.
121. Durán G.M. et al. Quantum dot-modified paper-based assay for glucose screening // *Microchim Acta.* 2016. Vol. 183, № 2. P. 611–616.

122. Sun X., Liu B., Xia K. A sensitive and regenerable biosensor for organophosphate pesticide based on self-assembled multilayer film with CdTe as fluorescence probe // *Luminescence*. 2011. Vol. 26, № 6. P. 616–621.
123. Yu T. et al. A highly sensitive sensing system based on photoluminescent quantum dots for highly toxic organophosphorus compounds // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4, № 16. E. 8321.
124. Wei J. et al. Sensitive and Selective Detection of Oxo-Form Organophosphorus Pesticides Based on CdSe/ZnS Quantum Dots // *Molecules*. 2017. Vol. 22, № 9. E. 1421.
125. Azmi N.E. et al. Fluorescence biosensor based on encapsulated quantum dots/enzymes/sol-gel for non-invasive detection of uric acid // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 202. P. 309–315.
126. Bi L., Dong X., Yu Y. Room-temperature phosphorescence sensor based on manganese doped zinc sulfide quantum dots for detection of urea // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 153. P. 356–360.
127. Oymak T., Ertaş N., Tamer U. Use of Water Soluble and Phosphorescent MPA Capped CdTe Quantum Dots for Detection of Urea // *tjps*. 2018.
128. Lin Z. et al. In situ synthesis of fluorescent polydopamine nanoparticles coupled with enzyme-controlled dissolution of MnO<sub>2</sub> nanoflakes for a sensitive immunoassay of cancer biomarkers // *J. Mater. Chem. B*. 2017. Vol. 5, № 43. P. 8506–8513.
129. Zhou Q. et al. Facile Synthesis of Enhanced Fluorescent Gold–Silver Bimetallic Nanocluster and Its Application for Highly Sensitive Detection of Inorganic Pyrophosphatase Activity // *Anal. Chem*. 2016. Vol. 88, № 17. P. 8886–8892.
130. Guan W. et al. Luminescent films for chemo- and biosensing // *Chem. Soc. Rev*. 2015. Vol. 44, № 19. P. 6981–7009.
131. Tan L. et al. Highly H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sensitive Electrospun Quantum Dots Nanocomposite Films for Fluorescent Biosensor // *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2013. Vol. 9, № 1. P. 53–60.
132. Li X. et al. Glucose Biosensor Based on Nanocomposite Films of CdTe Quantum Dots and Glucose Oxidase // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, № 11. P. 6580–6586.
133. Rodrigues S.S.M. et al. Application of nanocrystalline CdTe quantum dots in chemical analysis: Implementation of chemo-sensing schemes based on analyte-triggered photoluminescence modulation // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. Vol. 330. P. 127–143.
134. Kim G.I., Sung Y.M. Enzyme-Conjugated CdSe/ZnS Quantum Dot Biosensors for Glucose Detection // *Korean. J. Mater. Res*. 2009. Vol. 19, № 1. P. 44–49.
135. Saran A.D. et al. An optimized quantum dot-ligand system for biosensing applications: Evaluation as a glucose biosensor // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 384, № 1–3. P. 393–400.

136. Miao Y. Detection of glucose with room-temperature phosphorescent quantum dots without conjugation // *Sensing and Bio-Sensing Research*. 2015. Vol. 5. P. 112–116.
137. Ban R., Zhu J., Zhang J. Manganese-doped ZnS quantum dots as a phosphorescent probe for use in the bi-enzymatic determination of organophosphorus pesticides // *Microchim Acta*. 2014. Vol. 181, № 13–14. P. 1591–1599.
138. Gao X., Tang G., Su X. Optical detection of organophosphorus compounds based on Mn-doped ZnSe d-dot enzymatic catalytic sensor // *Biosensors and Bioelectronics*. 2012. Vol. 36, № 1. P. 75–80.
139. Azmi N.E. et al. A simple and sensitive fluorescence based biosensor for the determination of uric acid using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensitive quantum dots/dual enzymes // *Biosensors and Bioelectronics*. 2015. Vol. 67. P. 129–133.
140. Wu P. et al. Conjugation of Glucose Oxidase onto Mn-Doped ZnS Quantum Dots for Phosphorescent Sensing of Glucose in Biological Fluids // *Anal. Chem*. 2010. Vol. 82, № 4. P. 1427–1433.
141. Drozd D.D. et al. Dihydrolipoic acid coated alloyed quantum dots // *Saratov Fall Meeting 2019: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine*. SPIE, 2020. Vol. 11457. P. 247–252.
142. Würth C. et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples // *Nat Protoc*. 2013. Vol. 8, № 8. P. 1535–1550.
143. Ovchinnikov O.V. et al. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag<sub>2</sub>S/2-MPA quantum dots // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9, № 64. P. 37312–37320.
144. Дрозд Д.Д. Синтез и модификация люминесцентных квантовых точек на основе твердых растворов / Д.Д. Дрозд, П.Д. Строкин, К.Ю. Пресняков, Е.С. Сперанская, И.Ю. Горячева // *Химия биологически активных веществ*. Саратов: "Саратовский источник", 2019. С. 273–274.
145. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // *Z. Physik*. 1921. Vol. 5, № 1. P. 17–26.
146. Jeong D.W. et al. One-pot synthesis of gradient interface quaternary ZnCdSSe quantum dots // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 415. P. 19–23.
147. Reiss P., Protière M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. 2009. Vol. 5, № 2. P. 154–168.
148. Дрозд Д.Д. Различные подходы к гидрофилизации квантовых точек сплавного типа / Д.Д. Дрозд, П.С. Пиденко, К.Ю. Пресняков, П.Д. Строкин, А.А. Чепнян, Е.С. Сперанская, И.Ю. Горячева // *XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 6-ти томах. Т. 4*. Санкт-Петербург: б.и., 2019. С. 264.
149. Drozd D.D., Goryacheva I.Y. Comparison between ligand exchange methods for the quantum dots hydrophilization // *Saratov Fall Meeting 2018: Computations and Data Analysis: from Nanoscale Tools to Brain Functions*. SPIE, 2019. Vol. 11067. P. 307–310.
150. Drozd D. et al. Silanization of quantum dots: Challenges and perspectives // *Talanta*. 2019. Vol. 205. E. 120164.

151. Pong B.K., Trout B.L., Lee J.Y. Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies // *Langmuir*. 2008. Vol. 24, № 10. P. 5270–5276.
152. Kim J. et al. Crack monitoring in shape memory alloy/cement composite materials using water-dispersed quantum dots // *Smart Mater. Struct.* 2018. Vol. 27, № 9. E. 097001.
153. Дрозд Д.Д. Модификация квантовых точек на основе твердых растворов тиосоединениями / Д.Д. Дрозд, П.Д. Строкин, А.С. Мошков, О.А. Горячева, И.Ю. Горячева // *Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2021; сборник статей Всероссийской школы-семинара*. Саратов: "Саратовский источник", 2021. С. 53-56.
154. Speranskaya E.S. et al. Enzyme modulation of quantum dot luminescence: Application in bioanalysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 127. E. 115897.
155. Drozd D.D. et al. Luminescent alloyed quantum dots for turn-off enzyme-based assay // *Anal Bioanal Chem*. 2022. Vol. 414, № 15. P. 4471–4480.
156. Yuan J. et al. Glutathione-capped CdTe quantum dots for the sensitive detection of glucose // *Talanta*. 2009. Vol. 77, № 5. P. 1858–1863.
157. Chen Z. et al. Quantum dots-based fluorescent probes for turn-on and turn-off sensing of butyrylcholinesterase // *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. Vol. 44. P. 204–209.
158. Meng X. et al. A simple and sensitive fluorescence biosensor for detection of organophosphorus pesticides using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensitive quantum dots/bi-enzyme // *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. Vol. 47. P. 402–407.
159. Zhang Y. et al. pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions // *Journal of Luminescence*. 2008. Vol. 128, № 12. P. 1948–1951.
160. Shiang Y.C., Huang C.C., Chang H.T. Gold nanodot-based luminescent sensor for the detection of hydrogen peroxide and glucose // *Chem. Commun.* 2009. № 23. E. 3437.
161. Cao L. et al. A New Route to the Considerable Enhancement of Glucose Oxidase (GOx) Activity: The Simple Assembly of a Complex from CdTe Quantum Dots and GOx, and Its Glucose Sensing // *Chemistry A European J*. 2008. Vol. 14, № 31. P. 9633–9640.
162. Hermanson G.T. *Bioconjugate techniques*. 2nd edition. San Diego: Academic Press, 2008. 1202 p.
163. Pidenko P.S. et al. Selective Adsorbents Based on Imprinted Glucose Oxidase // *J Anal Chem*. 2023. Vol. 78, № 9. P. 1146–1151.