

УДК 546.05, 546.06

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТО-ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Матюшкина А.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – д. ф.-м.н., профессор Орлова А. О.
(Университет ИТМО)

Аннотация. Материалы, обладающие одновременно магнитными и люминесцентными свойствами, могут найти разнообразное применение в экологии и биомедицине. В работе были синтезированы наноконпозиты, состоящие из супермагнитной наночастицы магнетита (SPION), покрытой люминесцирующей оболочкой CdSe и пассивирующим слоем ZnS, и исследованы их оптические свойства.

Введение. В природе не существует материалов, которые одновременно характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции и высокой степенью намагниченности. Именно поэтому подход к созданию такого материала, который заключается в использовании люминесцирующих и магнитных наночастиц в одной структуре, является сверхактуальным и активно применяется сегодня многими научными группами. Такие магнитно-люминесцирующие системы могут найти применение в экологическом мониторинге и в биомедицинских приложениях, в частности, в качестве сенсоров, доставщиков лекарственных препаратов и при применении физических методов в тераностике заболеваний. В настоящее время в литературе рассматриваются различные подходы к созданию магнитно-люминесцентных комплексов на основе отдельных магнитных наночастиц (МНЧ) и квантовых точек (КТ), но они имеют ряд недостатков, среди которых сложность формирования комплексов со строго контролируемыми параметрами, то есть с определенным соотношением КТ/МНЧ в комплексе, коллоидная нестабильность комплексов и их склонность к агрегации, а также необходимость тщательной очистки образцов от несвязавшихся компонентов. Особый интерес представляет способ создания такой системы путем последовательного наращивания оболочек CdSe и ZnS на суперпарамагнитную наночастицу Fe₃O₄. Подобный подход позволяет получить наноконпозиты, стабильные во времени, с определенным соотношением немагнитного и магнитного материалов, достигаемым заданным соотношением прекурсоров во время их синтеза.

Основная часть. В работе исследованы оптические, люминесцентные и магнито-оптические свойства коллоидных наноконпозитов на основе суперпарамагнитных наночастиц Fe₃O₄/CdSe/ZnS.

В работе были синтезированы магнитные наночастицы Fe₃O₄ (SPIONs), с последующим последовательным наращиванием на них оболочек CdSe и ZnS. Синтезированные наночастицы и наноконпозиты на их основе были охарактеризованы методами стационарной спектроскопии электронного поглощения и люминесценции, временно-разрешенной люминесцентной микроскопии и спектроскопии магнитного кругового дихроизма (МКД). Размеры и коллоидная стабильность SPIONs и наноконпозитов SPIONs/CdSe и SPIONs/CdSe/ZnS были оценены методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и динамического рассеяния света (DLS).

Анализ SEM изображений показал, что магнитные наночастицы Fe₃O₄ находятся в монодисперсном состоянии и их средний размер составляет около 10 нм. После наращивания оболочки CdSe средний размер наноконпозитов Fe₃O₄/CdSe увеличился до 13 нм, а их форма изменилась с кубической на сферическую. Далее после наращивания оболочки ZnS средний размер наноконпозитов Fe₃O₄/CdSe/ZnS составил ~ 15 нм.

Анализ спектров электронного поглощения коллоидных растворов SPIONs/CdSe/ZnS показал, что наращивание полупроводниковой оболочки CdSe приводит к появлению в

спектрах поглощения образцов экситонной полосы поглощения с максимумом 585 нм, что свидетельствует о наличии эффекта размерного квантования данного образца. Следует отметить, что эффективная ширина запрещенной зоны квантоворазмерной оболочки CdSe толщиной 2 нм оказывается заметно меньше, чем в случае квантовых точек CdSe с диаметром 2 нм, и соответствует 2,1 эВ.

В спектрах люминесценции наноконпозитов Fe₃O₄/CdSe и Fe₃O₄/CdSe/ZnS наблюдается симметричная полоса экситонной люминесценции с максимумом ~ 605 нм, ширина полосы составляет 34 нм. Следует отметить, что наращивание оболочки ZnS привело к пятикратному увеличению квантового выхода люминесценции наноконпозитов, что свидетельствует об уменьшении дефектов на поверхности наноконпозита. Анализ кинетики люминесценции наноконпозитов показал, что экситонная люминесценция квантоворазмерной оболочки CdSe характеризуется трехэкспоненциальным распадом люминесценции с характерными временами затухания 0,9 нс; 3,8 нс и 20,0 нс.

Исследование магнито-оптических свойств наноконпозитов показало, что в спектрах магнитного кругового дихроизма (МКД) магнитных наночастиц положение полос согласуется с энергетическими переходами. Полосы МКД с максимумами на длинах волн 303, 350 и 430 нм соответствуют электронным переходам ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$. Однако полосу с максимумом на длине волны 303 нм можно также отнести к парному возбуждению двух соседних ионов железа и энергетическим переходам ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ и ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G) + {}^4T_2({}^4G)$. Таким образом, наблюдаемая в спектрах МКД полоса может быть составной из этих трех переходов. Полоса с максимумом на 235 нм может быть отнесена к переходу с переносом заряда между лигандом и металлом. Было установлено, что спектры МКД образцов SPIONs изменяются пропорционально приложенному магнитному полю. При этом, спектры МКД наноконпозитов SPIONs/CdSe/ZnS быстро достигают насыщения.

В работе была исследована стабильность люминесцентных и магнито-оптических свойств наноконпозитов. Было установлено, что синтезированные наноконпозиты полностью сохраняют свои магнито-оптические и люминесцентные свойства в течение 2 месяцев хранения при температуре 5°C. Это свидетельствует об успешной пассивации магнитного ядра полупроводниковыми оболочками, что предотвращает окисление поверхности SPIONs и отсутствии деградации оболочки ZnS. Также следует отметить, что за время хранения коллоидных растворов наноконпозитов их гидродинамический диаметр практически не изменился, что свидетельствует об отсутствии спонтанной агрегации наноконпозитов при хранении и высокой коллоидной стабильности образцов.

Выводы. Полученные в работе результаты наглядно демонстрируют преимущество наноконпозитов по сравнению с комплексами на основе отдельно синтезированных коллоидных МНЧ и КТ. Анализ магнито-люминесцентных свойств и коллоидной стабильности наноконпозитов показал, что данные системы могут быть эффективны в качестве мультимодальных коллоидных систем для тераностики онкозаболеваний. В продолжение работы планируется стабилизировать поверхность наноконпозитов биосовместимыми молекулами и исследовать их токсичность, магнитные и люминесцентные свойства наноконпозитов в живых системах *in vitro*.