

УДК 538.95

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОСЛОЙНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ  
КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ И ПЛАЗМОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР**

**Миропольцев М.А.** (Университет ИТМО), **Соколова А.В.** (Университет ИТМО), **Ткач А.П.**  
(Университет ИТМО)

**Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Баранов А.В.**  
(Университет ИТМО)

В данной работе были сформированы гибридные структуры, содержащие флуоресцентные квантовые точки и металлические плазмонные наночастицы на поверхности полимерных микросфер. Для сборки структур был применен метод послойного нанесения с использованием разнозаряженных полиэлектролитов, при этом варьировалась концентрация частиц, а также толщины первичного и промежуточного слоев.

**Введение.** Гибридные наноструктуры, которые обладали бы свойствами, отличными от свойств отдельных компонентов, являются крайне привлекательным решением для множества технологических задач. Как правило, наибольший интерес вызывают структуры, содержащие комбинацию одиночных элементов с разными фотофизическими свойствами. Это позволяет реализовать сенсорику (если структура чувствительна к своему окружению), а также детектирование (если структура позволяет трансформировать оптический сигнал в электрический). Так, применение флуоресцентных полупроводниковых квантовых точек (КТ) в паре с органическими красителями позволяет собрать сенсорную систему, основанную на эффекте переноса энергии, а взаимодействие КТ с проводящим графеном приводит к созданию детектора за счет инъекции дополнительных носителей заряда. В данной работе были сформированы и изучены гибридные структуры, содержащие КТ тройного состава и плазмонные наночастицы (НЧ) золота на поверхности полимерных микросфер. Данные структуры являются крайне перспективными, поскольку в дальнейшем могут использоваться для создания мультимодальных сенсорных систем.

**Основная часть.** Для сборки структур был применен метод послойного нанесения с использованием разнозаряженных полиэлектролитов. Катионный полиэлектролит поли(аллиламин гидрохлорид) (ПАГ) и его анионный аналог поли(стиролсульфонат натрия) (ПСС) широко применялись в последние годы для создания послойно адсорбированной пленки и, в частности, для инкапсуляции наночастиц в полимерных матрицах и на поверхности полимерных микросфер. Полученные гибридные структуры состоят из полимерной микросферы, нанокристаллов, а также варьируемого числа промежуточных и защитных слоев ПАГ и ПСС. В качестве первого компонента системы были выбраны тройные квантовые точки состава  $\text{AgInS}_2$  с оболочкой  $\text{ZnS}$ , максимум фотолюминесценции (ФЛ) которых может варьироваться в пределах от 500 до 700 нм. Вторым компонентом системы стали наночастицы золота размером до 100 нм, обладающие полосой плазмонного резонанса на длине волны 525 нм. Частицей-носителем гибридной структуры выступали полимерные микросферы диаметром 4 мкм, функционализированные карбоксильными группами. На первом этапе работы было проанализировано влияние толщины первичного слоя на стабильность поверхностного заряда микросфер. Для этого на сферах формировались слои ПАГ и ПСС, после чего дважды измерялся дзета-потенциал: непосредственно после нанесения и спустя две недели. Результаты свидетельствуют о том, что для получения стабильного положительного заряда на поверхности микросфер следует наносить не менее пяти слоев. На втором этапе работы суспензии микросфер поочередно смешивались с коллоидными растворами КТ и плазмонных НЧ, а также с растворами полиэлектролитов ПАГ и ПСС. У собранных структур был измерен дзета-потенциал и спектры поглощения и фотолюминесценции.

Последовательное нанесение КТ и НЧ приводило к изменению заряда на поверхности микросфер в соответствии с зарядом адсорбируемых частиц. Вместе с тем, золотые наночастицы связывались с поверхностью микросфер более активно, чем полупроводниковые квантовые точки. Это может быть объяснено непосредственным взаимодействием функциональных групп полиэлектролитов с золотом. Далее был проведен анализ спектров поглощения и ФЛ структур, содержащих квантовые точки и золотые наночастицы как в отдельности, так и вместе в различных слоях. Измерения показали, что наличие полимерной матрицы приводит к уширению полосы плазмонного резонанса золотых наночастиц и уменьшению квантового выхода КТ  $\text{AgInS}_2$ . Варьирование толщины промежуточного слоя между слоями КТ и НЧ, в свою очередь, приводило к изменению интенсивности фотолюминесценции КТ, что может являться результатом одновременного действия нескольких процессов, включая перенос заряда, безызлучательный перенос энергии, усиление ФЛ за счет локального ближнего поля плазмонной частицы, а также эффекта Парселла. Для уточнения природы наблюдаемых явлений будут проведены дополнительные эксперименты.

**Выводы.** В данной работе были сформированы гибридные структуры, содержащие флуоресцентные квантовые точки и металлические плазмонные наночастицы на поверхности полимерных микросфер. Для сборки структур был применен метод послойного нанесения с использованием разнозаряженных полиэлектролитов, при этом варьировалась концентрация частиц, а также толщины первичного и промежуточного слоев. Было показано, что для формирования стабильного заряда на поверхности микросферы требуется как минимум пять слоев ПАГ/ПСС. Имобилизация наночастиц в данной матрице приводит к изменению их фотофизических характеристик: полоса плазмонного резонанса золотых НЧ уширяется, а квантовый выход тройных КТ уменьшается. Проведенные исследования привели к лучшему пониманию механизмов взаимодействия компонентов в рассматриваемой структуре, что открывает путь к разработке новой мультимодальной сенсорной системы на ее основе.