

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 AgInS_2 с оболочкой 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 AgInS_2 . Варьирование толщины промежуточного слоя между слоями КТ и НЧ, в свою очередь, приводило к изменению интенсивности фотolumинесценции 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.