

Исследование люминесцентных комплексов квантовых точек градиентного состава и наночастиц золота с молекулами карбоксилмеркаптановых кислот*

© Т.К. Кормилина¹, Е.А. Степаниденко¹, С.А. Черевков¹, А. Дубовик¹, В.Ю. Михайловский², А.В. Федоров¹, Е.В. Ушакова^{1,¶}, А.В. Баранов¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: el.ushakova@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2018 г.

Исследовано взаимодействие полупроводниковых квантовых точек CdZnSe/ZnS градиентного состава (КТ) и золотых наночастиц (Au НЧ) в коллоидных растворах. Показано, что благодаря замене лигандов на поверхности Au НЧ на молекулы карбоксилмеркаптановых кислот возможно получить комплексы связанных Au НЧ и гидрофобных КТ с поверхностью, очищенной от органических лигандов.

DOI: 10.21883/OS.2018.11.46832.198-18

Введение

Развитие научного прогресса в сфере нанотехнологий в последние десятилетия дало нам эффективные материалы и системы с впечатляющими оптическими характеристиками. Полупроводниковые нанокристаллы и, в особенности квантовые точки (КТ), можно назвать главным современным материалом для оптоэлектроники и крайне важным инструментом в различных областях биохимии [1,2]. Наибольшая универсальность и эффективность обеспечиваются использованием квантовых точек смешанного химического состава, которые позволяют получить излучение на желаемой длине волны в сочетании с высокой химической стабильностью и квантовым выходом фотолюминесценции [3].

Крайне перспективным является наноинжиниринг новых многокомпонентных систем и выявление синергетических свойств наноструктурированных материалов, полученных из нанобъектов разной природы. В последние несколько лет эта стратегия активно применяется к полупроводниковым нанокристаллам и наночастицам благородных металлов [4]. Сочетание этих наноматериалов позволяет добиться усиления оптических откликов КТ за счет локальных электрических полей металлических наночастиц. Это свойство может быть применено в разработке многокомпонентных материалов с крайне высокой электрооптической функциональностью [5], востребованных для создания устройств фотокатализа, биологической визуализации и солнечной энергетики. Для успешной реализации этих направлений важно понимание факторов, влияющих на процессы

формирования, морфологию и выходные характеристики многокомпонентных комплексов.

Одним из таких факторов является химическое окружение нанобъектов в их коллоидных растворах и многокомпонентных материалах. Органические молекулы играют решающую роль в процессах роста нанокристаллов и их самоорганизации [6]. Неудивительно, что свойства гибридных комплексов также в значительной степени определяются функциями органических молекул-лигандов, связывающих их компоненты. Нами было показано, что в отсутствие связывающих молекул-лигандов, агрегация КТ и наночастиц золота сопровождается резонансным безызлучательным переносом энергии от нанокристалла к металлической наночастице, что приводит к значительному тушению люминесценции [7]. Такой эффект является нежелательным для дальнейших применений. Следовательно, создание связанных комплексов металлических частиц с полупроводниковыми КТ с улучшенными оптическими параметрами является актуальной задачей.

В данной работе развита методика получения комплексов связанных золотых наночастиц (ЗНЧ) и полупроводниковых КТ градиентного состава (аллоидных) CdZnSeS/ZnS (КТ) с использованием молекул карбоксилмеркаптановых кислот и исследована их морфология в сравнении со структурами, полученными в результате смешения исходных коллоидных растворов.

Экспериментальные методы и материалы

Для изучения морфологии сформированных комплексов был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss).

* International Conference „PCNSPA 2018 — Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications“, Saint Petersburg, Russia, June 4–8, 2018.

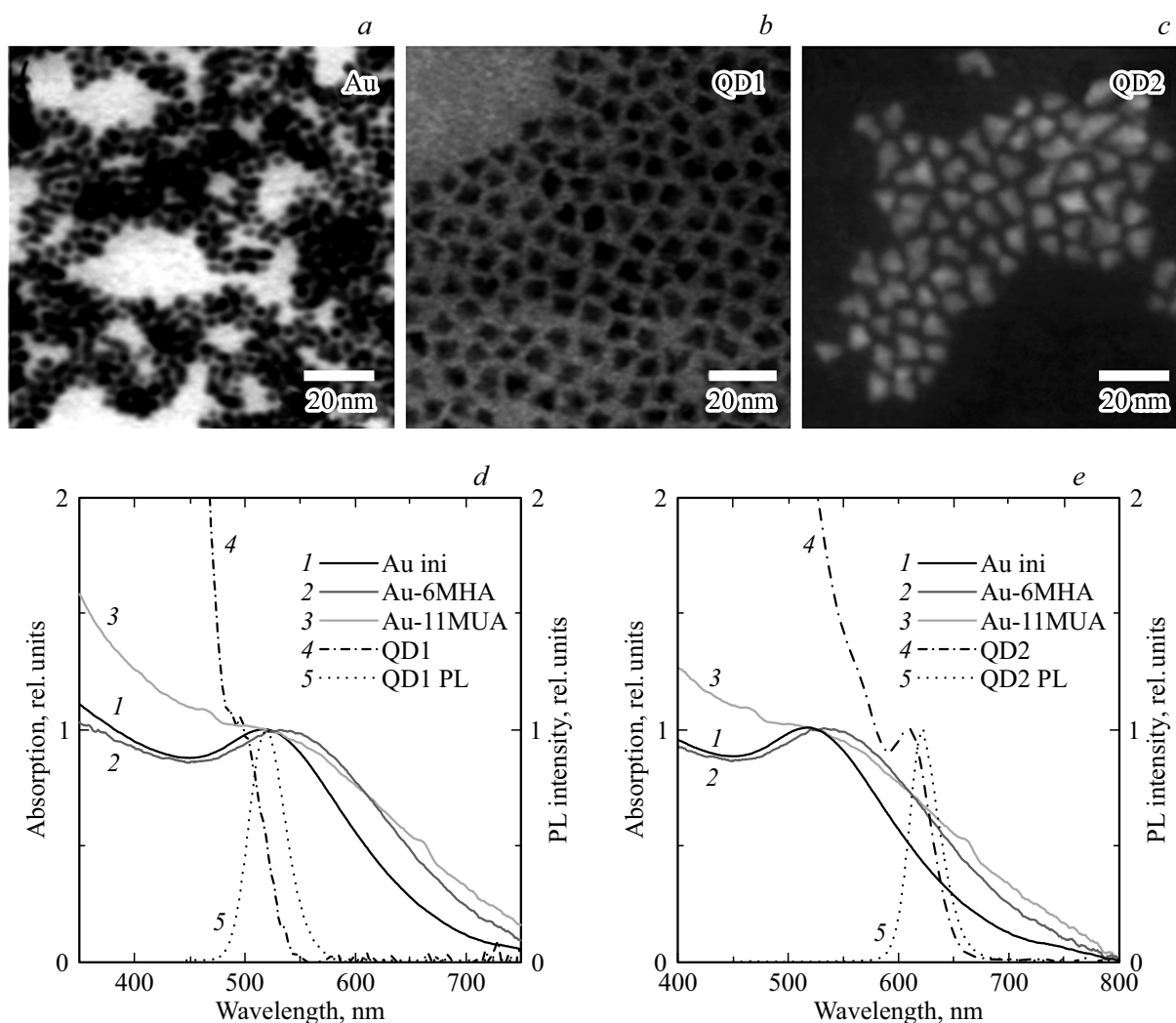


Рис. 1. СЭМ-изображения ЗНЧ (a) и КТ QD1 (b) и QD2 (c), нанесенных из исходных растворов; Спектры поглощения растворов ЗНЧ с разными лигандами (кривые 1–3, оттенки серого) и спектры поглощения и фотолюминесценции (соответственно штрихпунктир 4 и пунктир 5) КТ: (d) — QD1 и (e) — QD2.

Коллоидные ЗНЧ были синтезированы по методике, описанной в работе [8]. В результате синтеза были получены ЗНЧ с размером 4.0 ± 0.8 nm, стабилизированные молекулами глутатиона (*glutathione*, GSH) с длиной цепочки ~ 1.5 nm. СЭМ-изображение наночастиц приведено на рис. 1, a. В работе нами были использованы коллоидные КТ CdZnSe/ZnS градиентного состава с двумя различными процентными соотношениями компонентов для обеспечения люминесценции в зеленой области (QD1) и красной области (QD2). КТ были получены методом органико-металлического синтеза в органическом растворе по методике, описанной в работе [9]. В результате синтеза были получены КТ с диаметром 7.0 ± 1.0 nm, стабилизированные органическими молекулами-лигандами триоктилфосфин оксида (*trioctylphosphine oxide*, TOPO) и олеиновой кислоты (*oleic acid*, OA). Для исключения влияния исходного химического окружения КТ на свойства комплексов и лучшего связывания выбранных молекул-лигандов с КТ

их поверхность была очищена от исходных молекул TOPO и OA с помощью двукратной обработки метанолом с дальнейшим осаждением КТ центрифугированием на частоте 15000 rpm в течение 5 min. На рис. 1, b, c приведены СЭМ-изображения образцов QD1 и QD2. Видно, что коллоидные КТ обладают пирамидальной формой.

ЗНЧ и КТ были выбраны таким образом, чтобы спектральные характеристики отвечали условиям усиления сигнала фотолюминесценции КТ. Спектры поглощения КТ и ЗНЧ и фотолюминесценции КТ приведены на рис. 2, d, e.

Для получения коллоидных комплексов ЗНЧ и КТ были выбраны связывающие органические молекулы, обладающие двумя активными группами: тиольной ($-\text{SH}$) и карбоксильной ($-\text{COOH}$), которые ковалентно связываются с атомами Au и Zn на поверхности НЧ и КТ соответственно. В нашей работе использовались два вида карбоксилмеркаптановых кислот: 6-меркапто-

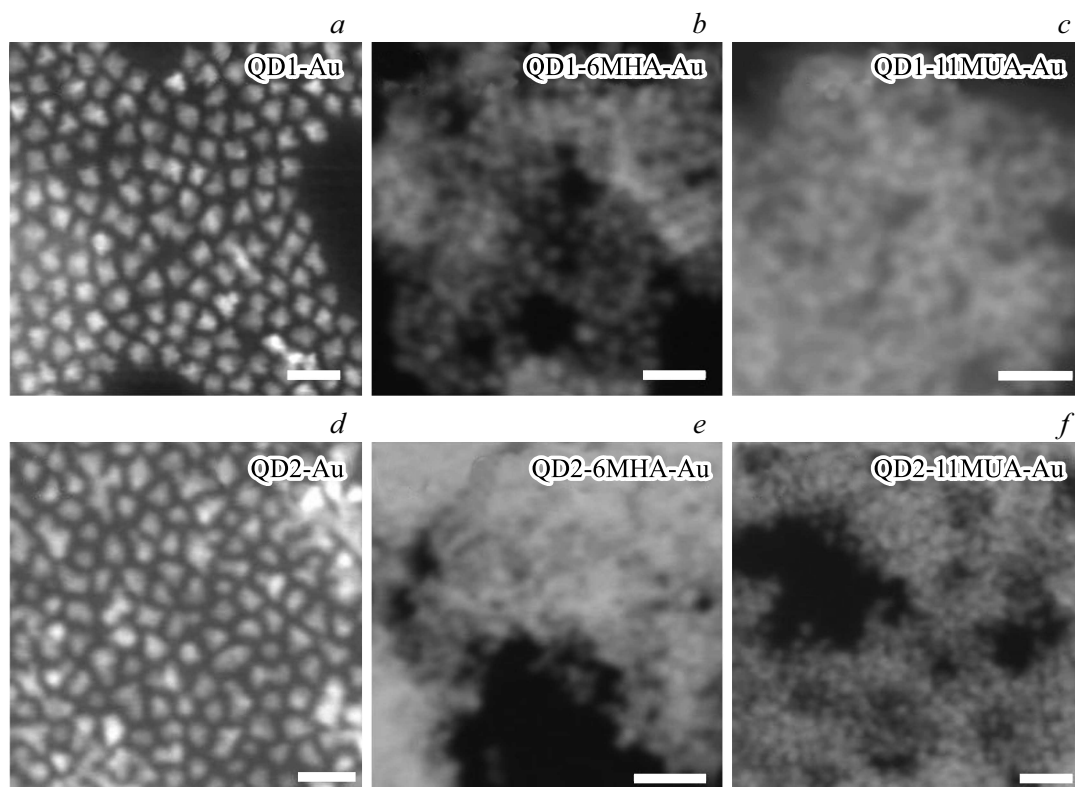


Рис. 2. СЭМ-изображения комплексов, сформированных с КТ QD1 (*a–c*), и QD2 (*d–f*) при использовании различных связующих лигандов: GSH (*a, d*), 6MHA (*b, e*), 11MUA (*c, f*). Длина масштабного отрезка 20 nm.

гексановая кислота (*6-mercaptohexanoic acid*, 6MHA) и 11-меркаптоундекановая кислота (*11-mercaptoundecanoic acid*, 11MUA). Для дальнейшего приготовления коллоидных комплексов были использованы растворы 6.4 wt% 6MHA и 6.3 wt% 11MUA в этаноле.

Результаты и обсуждение

Для замены молекул GSH на поверхности ЗНЧ на длинноцепочечные лиганды, 250 ml водного раствора ЗНЧ с добавлением 1 ml изопропанола центрифугировалось на частоте 15 000 rpm в течение 5 min. После этого к осадку добавлялось по 200 μ l растворов кислот. Смесь перемешивалась в течение 15 h, после чего по 50 μ l раствора ЗНЧ добавлялось в 450 μ l раствора КТ в толуоле. В результате было получено 6 образцов коллоидных растворов комплексов КТ-ЗНЧ (QD-Au). Для исследования их морфологии полученные коллоидные растворы были нанесены на сетки для электронной микроскопии. На рис. 2 приведены их СЭМ-изображения.

На СЭМ-изображениях комплексов, сформированных с исходным раствором золота (рис. 2, *a, d*), видны ансамбли частиц, которые состоят практически только из КТ. Невозможно однозначно различить положение ЗНЧ. Можно предположить, что при смешении исходных коллоидных растворов ЗНЧ и КТ в образце QD1-Au не происходит связывания КТ с ЗНЧ, что приводит к

организации отдельных ансамблей КТ или ЗНЧ на СЭМ-сетке. В случае QD2-Au образец состоит из ансамблей хаотично смешанных сферических и пирамидальных наночастиц, что может свидетельствовать о частичном смешении КТ и ЗНЧ.

СЭМ-изображения комплексов КТ и ЗНЧ, полученных с использованием молекул карбоксилмеркаптановых кислот, являются менее контрастными из-за избытка используемых органических молекул в растворе. Видно, что для всех образцов комплексов с молекулами 6MHA и 11MUA наночастицы образовали разупорядоченные плотноупакованные ансамбли с равномерным распределением ЗНЧ и КТ. Разупорядочение наночастиц в ансамблях связано, скорее всего, с различной формой и размером наночастиц. Полученные коллоидные комплексы являются стабильными и сохраняют свою структуру по крайней мере в течение месяца после образования.

Заключение

В работе были исследованы люминесцентные комплексы золотых наночастиц и полупроводниковых КТ градиентного состава, связанных молекулами-лигандами карбоксилмеркаптановых кислот с разной длиной цепочки. Показано, что в отсутствие молекул-лигандов, связывающих КТ и золотые наночастицы, образование комплексов не происходит. Использование карбоксил-

меркаптановых кислот позволяет получить стабильные коллоидные комплексы золотых наночастиц и КТ с равномерным распределением наночастиц в образце.

Данные результаты улучшают понимание процессов в многокомпонентных комплексах и влияние их составляющих на свойства результирующих комплексов. Совершенствование контроля над этими и другими факторами необходимо для успешного внедрения новых материалов в современные оптоэлектронные и биохимические системы.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ (грант Президента РФ МК-1757.2017.2) за финансовую поддержку работы. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии были проведены с использованием оборудования междисциплинарного ресурсного центра „Нанотехнологии“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- [1] *Petryayeva E. et al.* // Appl. Spectrosc. 2013. V. 67. N 3. P. 215–252.
- [2] *Kovalenko M.V. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. N 2. P. 1012–1057.
- [3] *Jun S., Jang E.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2013. V. 52. N 2. P. 679–682.
- [4] *Costi R. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. N 2. P. 637–641.
- [5] *Figuerola A. et al.* // Nano Lett. 2010. V. 10. N 8. P. 3028–3036.
- [6] *Ushakova E.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. N 43. P. 25061–25067.
- [7] *Волгина Д.А. и др.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 4. С. 477–483.
- [8] *Dubavik A. et al.* // Langmuir 2011. V. 27. N 16. P. 10224–10227.
- [9] *Bae W.K. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 2. P. 531–539.