films on GaAs(100) // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 9. P. 09D126-3.
35. *Huang Z. C., Zhai Y., Lu Y. X., Li G. D., Wong P. K. J., Xu Y. B., Xu Y. X., Zhai H. R.* The interface effect of the magnetic anisotropy in ultrathin epitaxial Fe_3O_4 film // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 11. P. 113105-3.
36. *Demokritov S. O., Hillebrands B., Slavin A. N.* Brillouin light scattering studies of confined spin waves : linear and nonlinear confinement // Physics Reports. 2001. Vol. 348, № 6. P. 441–489.
37. *Demidov V. E., Demokritov S. O., Hillebrands B., Laufenberg M., Freitas P. P.* Radiation of spin waves by a single micrometer-sized magnetic element // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 14. P. 2866–2868.
38. *Demokritov S. O., Demidov V. E.* Micro-Brillouin Light Scattering Spectroscopy of Magnetic Nanostructures // IEEE Trans. Magn. 2008. Vol. 44, № 1. P. 6–12.
39. *Воронин Д. В., Садовников А. В., Щукин Д. Г., Горин Д. А., Бегинин Е. Н., Шараевский Ю. П., Никитов С. А.* Исследование спектров тепловых магнонов в композитных материалах, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновского рассеяния света // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 16. С. 6–13.

УДК 535.8: 537.9 544-0.22.532(075.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe/ZnS

И. А. Горбачев[1], А. С. Чумаков[1], А. В. Ермаков[1], В. П. Ким[2], Е. С. Сперанская[1], И. Ю. Горячева[1], Е. Г. Глуховской[1]

[1]Саратовский государственный университет
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: iliyagorbachev@mail.ru

Были изучены ленгмюровские монослои квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, стабилизированные олеиновой кислотой, без использования дополнительной амфифильной матрицы. Монослои были перенесены на твердую подложку, что подтвердилось методами АСМ и флуоресцентной спектроскопии. Спектры флуоресценции получены для различного числа слоев в ПЛБ, до и после лазерного облучения (λ = 473 нм, 6 мВт) с различной экспозицией (до 12 мин). Обнаружено снижение уровня флуоресценции при длительности экспозиции (до 30% за 12 мин).
Ключевые слова: ленгмюровские монослои, пленки Ленгмюра–Блоджетт, квантовые точки, оптические свойства, нанокомпозитные структуры с QD.

Investigation of Multilayers Structures Based on the Langmuir–Blodgett Films of CdSe/ZnS Quantum Dots

I. A. Gorbachev, A. S. Chumakov, A. V. Ermakov, V. P. Kim, E. S. Speranskaya, I. Yu. Goryacheva, E. G. Glukhovskoy

This article presents the results of a study QD Langmuir monolayers on the water subphase and LB films transferred onto a solid surface. The monolayers of CdSe/CdS/ZnS QD stabilized by oleic acid without of supplements of amphiphilic matrix, was created. The monolayers was transfered on the solid substrate, what was proved by the AFM and the fluorescence spectroscopy methods. The fluorescence spectra of the LB films with variable numbers of layers was captured. Also the spectrum of fluorescence before and after the laser irradiation with the wavelength 473 nm and optical power 6 mW was captured. The decreasing of the fluorescence intensity after 12 minutes of impact by 30% was obtained.
Key words: Langmuir monolayers, Langmuir–Blodgett films, quantum dots, optical properties, nanocomposite structure with a QD.

Введение

Со времени первых исследований существенно расширился список веществ и их сочетаний в структурах типа «ядро–оболочка», которые обладают фотолюминесцентными свойствами [1, 2]. Вместе с этим растет интерес к планарным структурам, содержащим такие наночастицы. На первый план выступают вопросы как технологического, так и фундаментального характера: как управлять составом слоев, концентрацией наночастиц в слое, их планарным упорядочением в каждом из слоев, каким образом сказывается взаимная корреляция наночастиц соседних слоев на свойства объемных структур в целом и др.

В [3] приведены результаты исследований монослоев квантовых точек, авторы [4] исследовали процессы переноса энергии в таких системах на твердых подложках, была отмечена их перспективность для создания иммуносенсеров. В [5] исследовались оптические параметры монослоев квантовых точек. Особенности переноса на различные типы подложек описаны в [6]. Была показана селективность при переносе на гидрофобную поверхность. В статье [7] проводилось получение золь-гель лантана с внедренными в

© Горбачев И. А., Чумаков А. С., Ермаков А. В., Ким В. П., Сперанская Е. С., Горячева И. Ю., Глуховской Е. Г., 2013

него квантовыми точками оксида цинка. Полученная структура была исследована методами УФ и флуоресцентной спектроскопии. Интерес к квантовым точкам за последние годы вырос, о чём свидетельствует увеличившееся количество публикаций по этой тематике. Причиной можно назвать широкий спектр применения квантовых точек. Наряду с традиционным использованием в качестве маркеров в химическом и имуноанализе [4] квантовые точки используются в качестве компонентов электронных устройств.

В представленной работе было проведено исследование процесса формирования монослоя квантовых точек состава CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой, с пиком флуоресценции 522 нм. Исследование проводилось методом изотерм сжатия. Было произведено получение многослойных структур, содержащих квантовые точки CdSe/CdS/Zns, и проведено исследование изменения спектра флуоресценции таких структур.

Материал и методы

Растворы квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в толуоле получались по методике, изложенной в [2, 3]. Для формирования монослоев использовались наночастицы с длиной волны эмиссии $\lambda = 522$ нм и концентрацией квантовых точек в растворе $1{,}2\times10^{-4}$ моль/л.

Водная субфаза – свежеприготовленная деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см, показатель кислотности субфазы составлял 7.

Твердые подложки представляли собой стеклянные пластины, которые непосредственно перед нанесением протирались хлороформом, спиртом (без дополнительных процедур гидрофобизации или гидрофилизации) и высушивались в течение 5 минут при комнатной температуре.

Формирование монослоев и методика исследования путем записи изотерм сжатия (зависимости поверхностного натяжения или давления π от площади A, приходящейся на одну молекулу) описана в работе [8]. Исследования проводились на установке KSV Nima LB TroughMedium KN 1003. На поверхность водной субфазы впрыскивалось 7 мкл раствора наночастиц, затем в течение 45 мин происходило выветривание растворителя, после чего начиналось движение барьеров. Линейная скорость движения барьеров в ходе получения изотерм составляла 14 мм/мин, что соответствовало скорости уменьшения удельной площади 5 нм^2/мин. Исследования МС проводились в термостатированной комнате при температуре 24 °С. Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся при поверхностном давлении, равном 48 мН/м.

Снятие спектров люминесценции производилось с использованием установки NT-MDT NtegraSpectra методами флуоресцентной спектроскопии. Мощность лазерного излучения, исходящая из источника, составляла 0,06 мВт, длина волны – 473 нм. Точечный отжиг образцов производился с использованием лазера с длиной волны 473 нм и мощностью 6 мВт.

Результаты и их обсуждение

Изотерма сжатия монослоя исследованных наночастиц представлена на рис. 1.

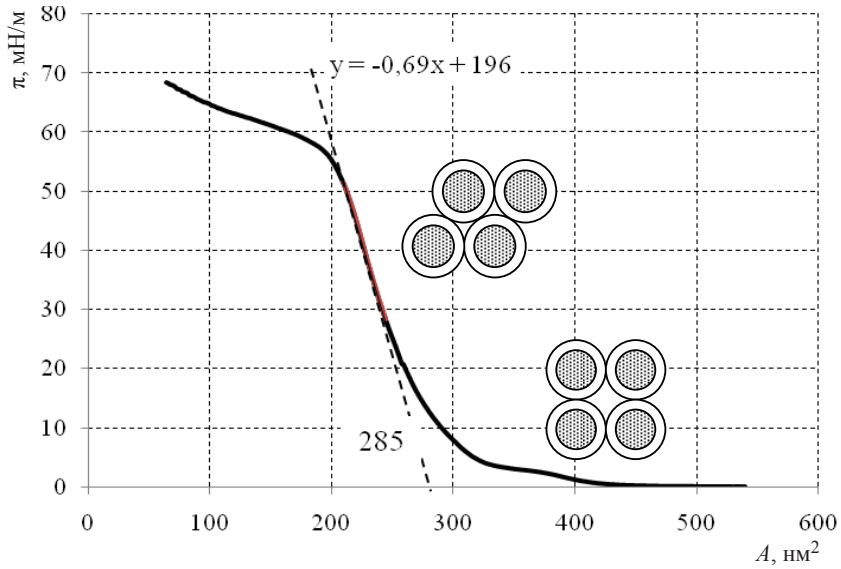

Рис. 1. Изотерма сжатия монослоя квантовых точек селенида кадмия

Удельная площадь на одну частицу в плотноупакованном состоянии, рассчитанная по изотерме сжатия, составляет 280 нм^2, что соответствует радиусу частиц, равному 9 нм. Плато, образующееся при поверхностном давлении в 5 мН/м, вызывает особый интерес. Его существование свидетельствует об изменении типа упаковки квантовых точек в составе монослоя с кубической на гексагональную. Это изменение сопровождается уменьшением значений площади, приходящейся на одну молекулу с 428 нм^2 до 285 нм^2, что соответствует радиусу частицы 11 нм и 9 нм соответственно. Коэффициент сжимаемости полученного МС составляет 200 мН/м. Данное состояние МС можно характеризовать как жидко-конденсированное L_2, достигаемое в системах молекул поверхностно-активных веществ (терминологию см. в [9]), однако применение такой терминологии для наночастиц может быть лишь условным.

В ходе исследования монослоев квантовых точек методом флуоресцентной спектроскопии были получены спектры флуоресценции пленок, состоящих из 12 и 16 монослоев квантовых точек (рис. 2).

Было установлено, что интенсивность сигнала флуоресценции пропорциональна количеству нанесенных слоев (см. рис. 2, 3) – зависимость имеет характер очень близкий к линейному. Пик флуоресценции приходится на длину волны, равную 522 нм.

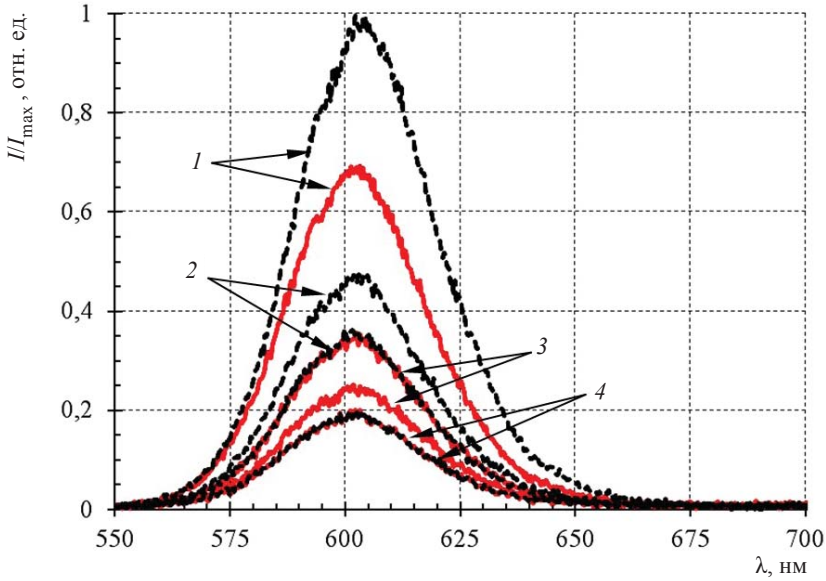

Рис. 2. Изменение спектров флуоресценции пленок наночастиц: *1* – без облучения; при облучении: *2* – 3 мин, *3* – 6 мин, *4* – 12 минут. Типы линий: пунктирные – спектры пленок с 16 слоями, сплошные – с 12 слоями

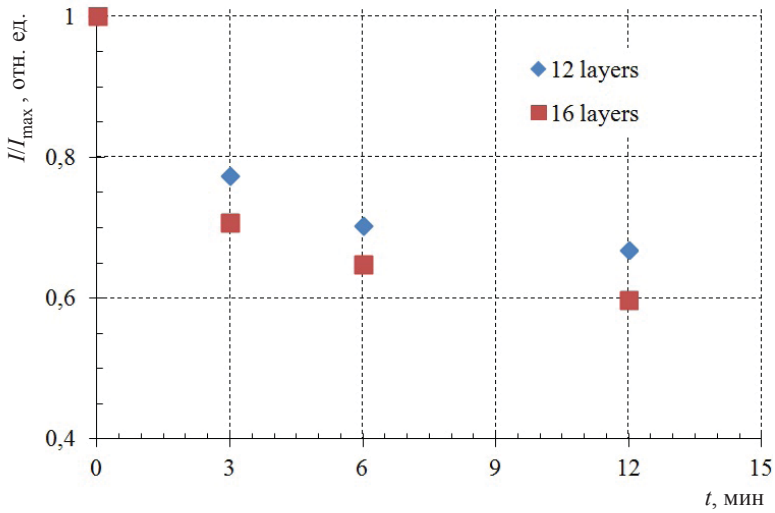

Рис. 3. Зависимость от времени облучения пика флуоресценции пленок ЛБ, содержащих различное количество монослоев наночастиц

Как видно из рис. 2, при воздействии на образец лазерным излучением в течение 12 минут происходит снижение интенсивности флуоресценции в 1,5 раза для обоих образцов. При этом пик флуоресценции остается на значении длины волны в 522 нм. Это, прежде всего, свидетельствует о сохранении размеров ядра квантовых точек. С другой стороны, уменьшение интенсивности пика флуоресценции может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

Заключение

Методом изотерм сжатия были сформированы и исследованы монослои, содержащие квантовые точки селенида кадмия. Показана возможность переноса монослоев на твердую подложку и их модификации под действием лазерного излучения. Зависимость интенсивности флуоресценции полученных покрытий от числа слоев имела характер, близкий к линейному. В ходе облучения лазерным излучением наблюдается падение интенсивности флуоресценции, что может быть связано с изменением структуры внешней оболочки квантовых точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-00529-а).

Список литературы

1. *Qingjiang Sun, Andrew Wang, Lin Song Li, Daoyuan Wang.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots // Nature photonics. 2007. Vol. 1, № 12. P. 717–722.
2. *Сперанская Е. С., Гофтман В. В., Дмитриенко А. О., Дмитриенко В. П., Акмаева Т. А., Горячева И. Ю.* Синтез гидрофобных и гидрофильных квантовых точек ядро – оболочка // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 4. С. 3–10.
3. *Ji X., Wang C., Xu J.* Surface chemistry studies of (CdSe) ZnS quantum dots at the air-water interface // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 12. P. 5377–5382.
4. *Gole A., Jana N. R., Selvan S. T.* Langmuir–Blodgett thin films of quantum dots : synthesis, surface modification and fluorescence resonance energy transfer (FRET) studies // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 15. P. 8181–8186.
5. *Ferreira Pedro M. S, Timmons A. B., Neves M. C.,* Langmuir–Blodgett manipulation of capped cadmium sulfide quantum dots // Thin Solid Films. 2001. Vol. 389, № 1–2. P. 272–277.
6. *Dhananjay B., Chantal K.-M.* Direct patterning of quantum dots on structured PDMS surface // Sensors and Actuators B : Chemica. 2007. Vol. 128, № 1. P. 168–172.
7. *Li-Wei S., Han-Qiao Shi, Wan-Nan Li, Hong-Mei Xiao.* Lanthanum-doped ZnO quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield // J. Mater. Chem. 2012. Iss. 17. P. 8221–8227.
8. *Горбачев И. А., Глуховской Е. Г.* Исследование систем органическая матрица – металлические наночастицы. Germany, Saarbrücken : Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 64 с.
9. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. М. : Мир, 1979. 568 с.

УДК 544, 577.3

УПРАВЛЕНИЕ ЦЕЛОСТНОСТЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ, ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. В. Ермаков[1], В. П. Ким[2], А. С. Чумаков[1], И. А. Горбачев[1], Д. А. Горин[1], А. А. Савонин [1], И. В. Видяшева[1], Г. Б. Хомутов[2], Е. Г. Глуховской[1]

[1]Саратовский государственный университет
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: oualeksej@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования нового способа дистанционного группового воздействия на целостность нанокомпозитных микроструктур различной природы. В качестве сенсибилизаторов к электрическому полю использованы неоганические наночастицы. Показана возможность разрушения в электрическом поле полимерных микрокапсул, а так же липидных везикул, на примере клеток, покрытых наночастицами золота.

Ключевые слова: нанокомпозитные структуры, гибридные структуры, электрическое поле, электрочувствительные структуры, микрокапсулы, клетки.

Integrity Management of Nanocomposite Microstructures Based on Lipids, Polymers and Inorganic Nanoparticles Through Electric Field

A. V. Ermakov, V. P. Kim, A. S. Chumakov, I. A. Gorbachev, D. A. Gorin, A. A. Savonin, I. V. Vidyasheva, G. B. Khomutov, E. G. Glukhovskoy

New method of remote group control over permeability and integrity of nanocomposite microstructures of different nature is submitted

© Ермаков А. В., Ким В. П., Чумаков А. С., Горбачев И. А., Горин Д. А., Савонин А. А., Видяшева И. В., Хомутов Г. Б., Глуховской Е. Г., 2013