

**Новичков Р.В., Вакштейн М.С.,
Дежуров С.В., Нодова Е.Л.,
Оленева О.С., Тараскина И.И.,
Маняшин А.О., Вавилова О.В.,
Алампиева Е.В., Тузова В.В.**

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОСТАБИЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ.

Аннотация. Рассмотрены основные направления, связанные с синтезом и применением коллоидных квантовых точек, развиваемые на базе Центра высоких технологий. Затронуты вопросы получения фотостабильных флуоресцирующих нанокристаллов различных типов, модификации их поверхности, создания полимерных и кремнийорганических нанокомпозитов, а также биосенсорных конструкций и источников белого света.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фотостабильные флуоресцирующие нанокристаллы, кремнийорганические нанокомпозиты, биосенсорные конструкции.

Коллоидные квантовые точки (КТ) – синтезированные коллоидным методом флуоресцирующие полупроводниковые нанокристаллы размером от 2 до 7 нм, оптические свойства которых зависят от их размера. Такие частицы сопоставимы по размеру с биологическими макромолекулами, что делает возможным их применение в биологических системах. Уникальные оптические свойства КТ позволяют использовать их в разнообразных *in vitro* и *in vivo* биологических и медицинских исследованиях, в которых использование традиционных органических флуорофоров ограничено их недостаточной фотостабильностью и невозможностью одновременного детектирования в многопараметрических (многоцветных) системах [1]. КТ могут найти широкое применение в качестве флуоресцентных маркеров в биомедицинских исследованиях [2], компонентов высокоэффективных сенсорных систем [3], компонентов фотодетекторов, солнечных батарей высокой эффективности, сверхминиатюрных светодиодов, источников белого света, лазеров и др. [4].

В настоящее время коллоидные нанокристаллы с высоким квантовым выходом флуоресценции (КВ) и малым разбросом по размерам получают в процессе высокотемпературного коллоидного органического синтеза в среде инертного газа [5]. Добавляемые в реакционную систему стабилизирующие вещества образуют гидрофобную органическую оболочку на поверхности зародышей кристаллов, уменьшая скорость их роста. Данная оболочка обеспечивает образование коллоидного раствора КТ в неполярных и слабополярных органических растворителях.

Нами были разработаны и усовершенствованы методы синтеза фотостабильных нанокристаллов, состоящих из металла 2-й или 4-й групп и халькогенида 6-й группы периодической системы (CdSe, CdS, ZnS, PbSe), без использования пирофорных органометаллических прекурсоров. В некоторых случаях требовалось наращивание одной или нескольких полупроводниковых оболочек, также содержащих металл 2-й группы и халькогенид 6-й группы (CdSe/ZnSe, CdSe/ZnSe/ZnS, CdS/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/CdTe/ZnSe). Использование разных типов КТ позволяет охватить диапазон длин волн от УФ до ближнего ИК. В результате проделанной экспериментальной работы были получены полупроводниковые коллоидные нанокристаллы, обладающие высокой фотостабильностью (интенсивность флуоресценции при облучении УФ лазером в течение 1 часа снижалась

< 10 %), с высоким КВ (20 - 70 %) и малой полушириной пика флуоресценции (18 - 30 нм).

Гидрофобность поверхности получаемых в результате коллоидного синтеза КТ ограничивает их применение в системах с водной средой. Поэтому одной из важнейших задач является создание КТ, обладающих не только высоким КВ и фотостабильностью, но и водорастворимых (способных диспергироваться в полярных растворителях). Получение наночастиц с гидрофильной оболочкой можно осуществить посредством модификации их поверхности функциональными амфифильными соединениями. На данный момент разработано достаточное количество методов перевода КТ в полярные растворители [6]. В этих работах реализуются несколько основных подходов:

- Метод замещения гидрофобных лигандов гидрофильными, основанный на отличительных способностях отдельных атомов, входящих в состав гидрофилизирующих агентов, присоединяться к поверхности КТ. Как правило, в качестве модификаторов поверхности используются бифункциональные соединения, в которых одна группа имеет сродство к атомам, находящимся на поверхности наночастицы, а другая – обеспечивает сродство к полярным растворителям. Недостатком данного способа являются низкий КВ и плохая фотостабильность получаемых КТ.

- Метод инкапсуляции квантовых точек в полимерные микросферы [7], позволяющий увеличить фотостабильность КТ, а также диспергировать их в различные полярные растворители. Данный подход делает возможным использование в качестве сополимера различных соединений, придающих функциональность самой поверхности полимера. При этом не только увеличивается способность к диспергированию инкапсулированных частиц в полярных растворителях, но и возникает возможность создания различных конъюгатов на их основе. К недостаткам данного метода можно отнести невозможность контроля количества частиц, заключенных в полимерную матрицу, и неустойчивость полимера к агрессивным средам (толуол, хлороформ, гексан) и высоким температурам.

- Метод заключения КТ в кремнийорганическую оболочку за счет сорбции алкоксисилановых молекул на твердой поверхности нанокристалла позволяет создавать защитный слой вокруг каждой частицы. Причем, при использовании тетраалкоксисилана, можно наращивать кремнийорганическую оболочку до необходимых размеров. Такой защитный слой более устойчив к внешним воздействиям, чем полимерный.

Все три вышеописанных подхода были опробованы в наших исследованиях. В качестве бифункциональных соединений использовались различные меркаптокислоты. Меркаптогруппы, входящие в состав кислот, связываются с поверхностью нанокристаллов за счет взаимодействия с атомом металла. Такие соединения вытесняют молекулы стабилизаторов, имеющих меньшее сродство к атомам на поверхности нанокристаллов, и образуют новую гидрофильную оболочку. В нашей работе был проведен сравнительный анализ методов гидрофиллизации поверхности КТ CdS, CdSe и CdSe/ZnSe с помощью меркаптоуксусной, меркаптоундекановой и меркаптоянтарной кислот, в результате которого показано:

- наиболее легко модификации поверхности меркаптокарбоновыми кислотами поддаются квантовые точки типа ядро-оболочка CdSe/ZnSe, что связано с наличием на поверхности КТ атомов цинка;

- наиболее эффективным модификатором поверхности КТ CdSe/ZnSe является меркаптоундекановая кислота, создающая благодаря длинному углеводородному радикалу плотную органическую оболочку вокруг КТ, предохраняющую поверхность нанокристалла от окисления.

Метод инкапсуляции полупроводниковых наночастиц в поверхностный слой полимерной матрицы показал значительное увеличение фотостабильности нанокристаллов.

При внедрении смеси КТ (разного размера и, соответственно, с разными длинами волн флуоресценции) в полимерную микросферу, был показано наличие переноса энергии (FRET) между частицами разных типов, что свидетельствует о близком расположении (несколько нанометров) КТ в матрице. Яркость флуоресценции полученных порошков и водных дисперсий на их основе была не очень высокой из-за низкой концентрации нанокристаллов в полимере.

Суть разработанного нами метода получения полупроводниковых нанокристаллов, покрытых кремнийорганической оболочкой, состоит в замене типичных поверхностно-активных веществ на алкоксисилановый модификатор поверхности. Это позволяет создать на поверхности КТ прочную кремнийорганическую оболочку. Такая оболочка не только предохраняет наночастицы от окисления и воздействия гасителей флуоресценции, но и делает их амфифильными. Как показывают проведенные нами исследования, полученные нанокристаллы достаточно фотостабильны и устойчивы к внешним воздействиям (температура, свет и т.д.).

Рассматриваемые флуоресцирующие наночастицы, как сами полупроводниковые нанокристаллы, так и содержащие их полимерные нанокомпозиты, являются потенциально новым классом флуоресцентных меток, например, при исследовании транспорта лекарственных веществ в живых организмах. В сравнении с органическими флуорофорами они обладают рядом несомненных преимуществ, таких как более высокая яркость эмиссии, возможность управлять длиной волны флуоресценции, широкая полоса возбуждения и фотостабильность. В связи с этим наиболее перспективными представляются работы, связанные с использованием конъюгатов КТ - белок [8]. На основе подобных биоконъюгатов также возможно создание различных сенсорных конструкций.

В рамках данного направления был разработан метод контроля размеров КТ (процессов агрегации) после синтеза и формирования различных конъюгатов, основанный на данных динамического светорассеяния. Подобранные условия измерений позволяют получать результаты, хорошо соотносимые с расчетными и литературными данными. В ходе исследования систем КТ - органический краситель было выявлено наличие нековалентных взаимодействий между ними. Облучение таких смесей УФ-светом с длиной волны 312 нм приводило к фотоиндуцируемому превращению красителя. Состав продуктов при этом зависел от типа КТ, что говорит о специфичности фотохимических превращений. Также были получены и исследованы конъюгаты КТ с бычьим сывороточным альбумином. Результаты эксперимента показали высокую устойчивость к агрегации полученных конъюгатов и их химическую инертность по отношению к красителю (флуоресцеину).

В настоящее время в мире активно ведутся разработки по созданию полупроводниковых источников света - светоизлучающих диодов [9], пригодных для применения в домашнем освещении. Такие источники света безопасны, эргономичны, долговечны и устойчивы к внешним воздействиям (ударная и вибрационная устойчивость). Использование КТ в качестве люминофора для получения белого света открывает возможность получать различные колориметрические характеристики света в широком диапазоне. Изменяя тип и количество нанокристаллов, можно варьировать такие параметры как коррелированная цветовая температура, координаты цветности и индекс цветопередачи, что позволяет получать качественные источники света. Для повышения такого важного параметра как индекс цветопередачи, необходимо, чтобы в спектре излучения присутствовало как можно больше различных цветов. Использование для этой цели нескольких типов КТ имеет ограничения связанные с явлением индуктивно-резонансного переноса энергии между нанокристаллами разного размера. Решением обеих проблем является использование в качестве люминофора КТ с широким пиком флуоресценции. За счет непрерывного спектра излучения данных нанокристаллов повышается индекс цветопередачи, а

использование только одного типа КТ исключает возможность переноса энергии.

ЛИТЕРАТУРА

- Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Нано. – 2007. – С. 160-173.
- Sukhanova A., Devy J., Venteo L., Kaplan H., Artemyev M., Oleinikov V., Klinov D., Pluot M., Cohen Jacques H. M., Nabiev I. Biocompatible fluorescent nanocrystals for immunolabeling of membrane proteins and cells // Analytical Biochemistry. – 2004. – V. 324. – P. 60 – 67.
- Snee P.T., Somers R.C., Gautham N., Zimmer J.P., Bawendi M.G., Nocera D.G. A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor // J. Am. Chem. Soc.. – 2006. – V. 128. P. 13320-13321.
- Кульбачинский В. А. Полупроводниковые квантовые точки // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. - №4. - С. 98 - 104.
- Yu W.W., Qu L., Guo W, Peng X. Experimental determination of the Extinction of Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2003. - V. 15. - P. 2854 - 2860.
- I. Medintz, H. Tetsuo Uyeda, E. Goldman, H. Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // Nature Materials. – 2005. – V. 4. - P. 435 - 446.
- Q. Ma, C. Wang, X. Su. Synthesis and Application of Quantum Dot-Tagged Fluorescent Microbeads // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2008. - V. 8. - №3. - P. 1138 - 1149.
- Klostranec J. M., Chan W.C.W. Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges // Adv. Mater. – 2005. - V. 18. - P. 1953 – 1964.
- H. V. Demir, S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Mutlugun, I. O. Huyal, E. Sari, E. Holder and N. Tian White light generation tuned by dual hybridization of nanocrystals and conjugated polymers // New Journal of Physics. – 2007. – V. 9. - P. 362 - 367.

R. Novichkov, M. Vakshteyn, S. Dezhurov, E. Nodova, O. Oleneva, I. Taraskina, I. Man-yashin, O. Vavilova, E. Alampieva, V. Tuzova

METHODS FOR PRODUCING AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF PHOTOSTABLE SEMI-CONDUCTOR NANOCRYSTALS.

Abstract. The main directions connected with synthesis and applications of colloidal quantum dots and developed in the Center of High Technologies are considered. The questions of photostable fluorescent nanocrystals formation, modification of their surfaces, polymer and organic-silicon nanocomposites fabrication, as well as biosensor construction and white light sources making are discussed.

Keywords: colloidal quantum dots, photostability fluorescent nanocrystals, silicon nanocomposites, biosensors.