

УДК 535.3:538.9

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (Fe_3O_4) С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

© 2023 г. Д. А. Кафеева¹, *, Д. А. Куршанов¹, А. Ю. Дубовик¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kafeyeva@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Описывается высокотемпературный органический синтез гидрофобных суперпарамагнитных нанокompозитов типа ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Представлен анализ спектров поглощения, люминесценции, магнитного кругового дихроизма (МКД) и морфологии гидрофобных магнитно-люминесцентных нанокompозитов. Показано, что нанокompозиты обладают люминесцентными свойствами, а наращивание оболочки на ядро Fe_3O_4 сохраняет магнитные свойства частиц. Анализ спектров МКД показывает, что магнитное поле индуцирует спин-зависимую хиральную магнитооптическую активность. Оценка зависимости g-фактора от величины и знака внешнего магнитного поля демонстрирует изменение намагниченности полученных нанокompозитов относительно Fe_3O_4 .

DOI: 10.31857/S0367676523701399, EDN: VKXGGK

ВВЕДЕНИЕ

Магнитооптические нанокompозитные гетероструктуры типа “ядро—оболочка”, состоящие из наночастиц оксида железа и квантовых точек, привлекают широкое внимание исследователей благодаря одновременному сочетанию высокой магнитной восприимчивости и яркой люминесценции, что имеет широкий спектр потенциальных применений в биомедицинском направлении. Эти свойства нанокompозитов позволяют контролировать их внутриклеточные движения с помощью магнитной силы и отслеживать их с помощью флуоресцентного микроскопа. Недавние исследования показали, что интегрированные магнитооптические свойства позволяют нанокompозитам расширять свое применение, особенно в адресной доставке лекарств, магнитно-резонансной томографии (МРТ), диагностике, биоразделении, магнитной гипертермии, магнитных носителях информации и т.д. Магнитно-люминесцентные структуры также являются хорошими кандидатами для терапии рака. Этот класс материалов имеет большой потенциал в области спинтроники за счет придания магнитных свойств полупроводниковым люминесцентным нанокристаллам [1–3].

В системе бимодальных магнитно-флуоресцентных нанокompозитных материалов “два в одном”, которые сочетают в себе как магнитные, так и флуоресцентные свойства, ключевым фактором является успешное связывание магнитных и флуоресцентных материалов и предотвращение тушения люминесценции. Оксид железа является сильным тушителем люминесценции и может гасить излучение квантовых точек. Тем не менее среди различных оксидов железа наночастицы магнетита (Fe_3O_4) по-прежнему являются предпочтительными из-за их высокой намагниченности, стабильности и биосовместимости. Кроме того, наночастицы Fe_3O_4 могут быть получены простыми методами [4]. Сульфид цинка (ZnS) — известный полупроводник с широкой запрещенной зоной 3.68 эВ, обладает широкой оптической прозрачностью от ультрафиолетового (УФ) до инфракрасного (ИК) диапазона. ZnSe имеет объемную ширину запрещенной зоны при комнатной температуре 2.7 эВ. Оболочки из ZnSe уже давно используются в качестве покрывающего материала для квантовых точек (КТ) с ядром CdSe для пассивации поверхности и реагентов для биологической маркировки. Сульфид и селенид цинка (ZnS , ZnSe) обладают низкой токсичностью, низкой стоимостью, хорошей термиче-

ской и экологической стабильностью, хорошей биосовместимостью [5].

Данная работа нацелена на получение гибридных бескадмиевых наноструктур на основе магнетита Fe_3O_4 с оболочкой ZnS и ZnSe . Были исследованы магнитные и оптические свойства полученных нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Синтез проводили с использованием стандартных безвоздушных методик и коммерчески доступных реагентов. Этанол и гексан использовали в готовом виде. Ацетилацетонат железа(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 97%), триоктилфосфин (ТОФ, 90%), триоктилфосфиноксид (ТОФО, 90%, технический) олеиламин (ОАм, 90%, технический), этилат цинка ($\text{Zn}(\text{Et})_2$), сера (S, 99.98%), селен (Se, 99.99%) были приобретены у Sigma-Aldrich. Олеиновая кислота (ОК, 92%) приобретена у компании Fisher. Все материалы использовали без дополнительной очистки.

Синтез наночастиц Fe_3O_4

Гидрофобные частицы Fe_3O_4 были синтезированы высокотемпературным органическим синтезом согласно статье [6]. Магнитные наночастицы получали из 2 ммоль $\text{Fe}(\text{acac})_3$, в присутствии ОК и ОАм (1.7 и 4.6 г соответственно) путем растворения в 20 мл дифенилового эфира с перемешиванием в потоке аргона и нагреванием до 265°C. Полученный продукт черного цвета был дважды очищен осаждением этанолом в объемном соотношении 1 : 2 = исходный раствор : этанол и последующим центрифугированием при 12000 об. · мин⁻¹ в течение 3 мин, затем повторно растворен в гексане.

Синтез нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$

Нанокомпозиты были синтезированы традиционным методом ТОФО-ТОФ по методике из той же статьи [6] с небольшими модификациями. Растворы прекурсоров Zn, S, Se готовили по отдельности растворением в 0.75 мл ТОФ в атмосфере аргона из 0.5 ммоль ($\text{Zn}(\text{Et})_2$) и 1 ммоль S, Se. Олеиламин в реакции выступает в качестве дополнительного координирующего компонента. Для получения нанокомпозитов 1 ммоль полученных наночастиц оксида железа растворили в 5 мл ОАм, смешанным с 0.5 г ТОФО и прекурсором Zn, смесь нагрели до 170°C в течение 1 ч в потоке аргона. Затем в раствор вводили раствор прекурсора серы, повышали температуру до 290°C и выдерживали в течение 1 ч. К полученной смеси добавили избыток этанола и осадил черным ма-

териал, который отделяли центрифугированием для удаления остатков непрореагировавших реагентов. После многократной промывки этанолом продукт хорошо растворим в гексане.

Характеризация

Средний размер полученных образцов оценивали методом динамического рассеяния света (ДРС) Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Спектры поглощения (А) образцов регистрировали на спектрофотометре UV Probe 3600 (Shimadzu, Япония). Спектры фотолюминесценции (PL) регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия), спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) регистрировали на J-1500 JASCO. Эксперимент МКД проводился в магнитных полях от 0 до 1 Тл при комнатной температуре со шкалой кругового дихроизма 20 мград и скоростью сканирования 50 нм · мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология магнитных частиц Fe_3O_4 и композитов на их основе исследовалась методом ДРС и электронной сканирующей микроскопией (СЭМ). Результаты представлены на рис. 1. Средний гидродинамический диаметр полученных наночастиц Fe_3O_4 составляет 7 нм (рис. 1а), гидродинамический диаметр для композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ примерно 10–12 нм. Изображения СЭМ демонстрируют сферическую форму частиц с дисперсией по размерам ~16, ~12, ~14% для Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ соответственно (рис. 1б). Гистограммы распределения частиц по размерам демонстрируют близкие значения к гидродинамическому диаметру (рис. 1в). Поскольку размер менее 20 нм характерен для достижения суперпарамагнетизма в Fe_3O_4 , можно заключить о получении однодоменных однородно намагниченных наночастиц оксида железа и композитов на его основе.

Магнитооптические свойства полученных образцов исследовались с помощью МКД-спектроскопии. Сигнал МКД проявляется при возмущении состояния частиц внешним магнитным полем, что приводит к дифференциальному поглощению поляризованного света. Измерения МКД (рис. 2) демонстрируют, как интенсивность сигнала меняется в зависимости от величины и знака приложенного магнитного поля.

Положения полос МКД, соответствующих различным энергетическим переходам, показывают увеличение интенсивности сигнала КД в сильных магнитных полях до достижения предела насыщения (рис. 2а). При изменении направления магнитного поля наблюдаются зеркальные профили спектров МКД со сменой знака при

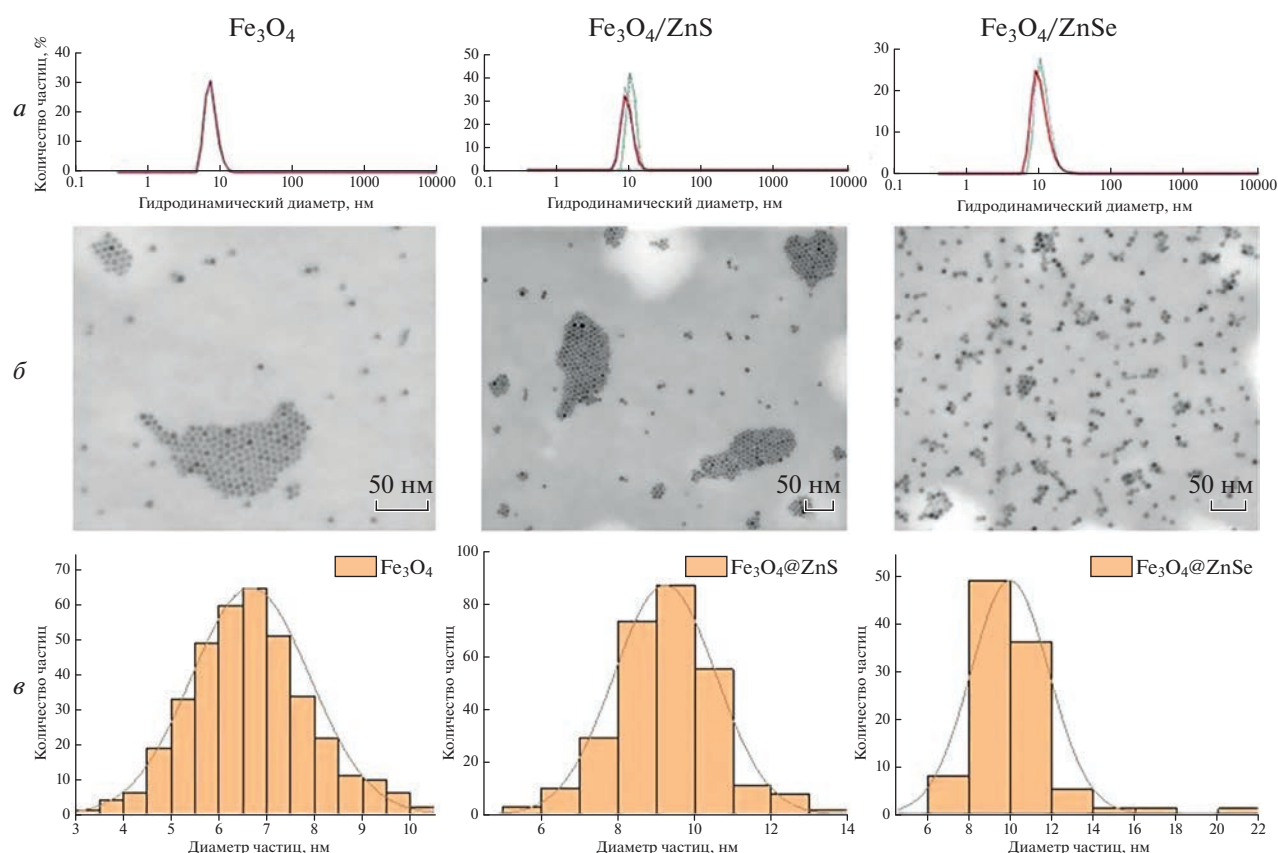


Рис. 1. Размер частиц и морфология магнитных наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Измерение размера динамических светорассеяний (ДРС) демонстрирует распределение размеров наночастиц Fe_3O_4 и композитов ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ (а). Изображение наночастиц, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (б). Гистограммы распределения наночастиц по размерам, построенные путем измерения размеров частиц по СЭМ изображениям (в).

450 нм, что свидетельствует о том, что приложение внешнего магнитного поля индуцирует преимущественную спиновую поляризацию по отношению к направлению приложенного поля и проявляется как спин-зависимая хиральная магнитооптическая активность [7]. Спектры были разложены с использованием восьмизонного описания с гауссовскими распределениями (рис. 2б).

Доминирующие оптические переходы в магнетите можно разделить на три категории: (1) межвалентный перенос заряда (IVCT) за счет релаксации спинового меньшинства; (2) межподрешеточный перенос заряда (ISCT), обусловленный кислородом, через оптическую щель спинового большинства с участием $[\text{Fe}] (e_g)^\uparrow$, который гибридизуется с кислородом; (3) перенос заряда $p-d$ от лиганда к металлу через оптическую щель спинового меньшинства с участием поляризованного $O(2p)^\downarrow$. Основные переходы описаны в табл. 1. Обозначения ионов тетраэдрической и октаэдрической подрешеток заключены в круглые и квадратные скобки соответственно [8, 9].

Количественной мерой магнитооптических свойств является фактор асимметрии (g -фактор), определяемый по формуле (1).

$$g = \frac{\theta}{A \cdot 32980}, \quad (1)$$

Таблица 1. Результаты гауссовского анализа образцов наночастиц Fe_3O_4 . Основные оптические переходы для Fe_3O_4 в соответствии с [8, 9]

E , эВ	Переход	Тип
2.3	$[\text{Fe}^{3+}]e_g \rightarrow (\text{Fe}^{2+})e$	ISCT
2.5	$(\text{Fe}^{3+})t_2 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	ISCT
	$O(2p) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	LMCT
2.7, 3.3	$(\text{Fe}^{2+})t_2 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]e$	ISCT
3.11	$[\text{Fe}^{2+}]t_{2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})e$	IVCT
3.93	$[\text{Fe}^{2+}]t_{2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})t_2$	IVCT
4.25	$O(2p) \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]t_{2g}$	LMCT

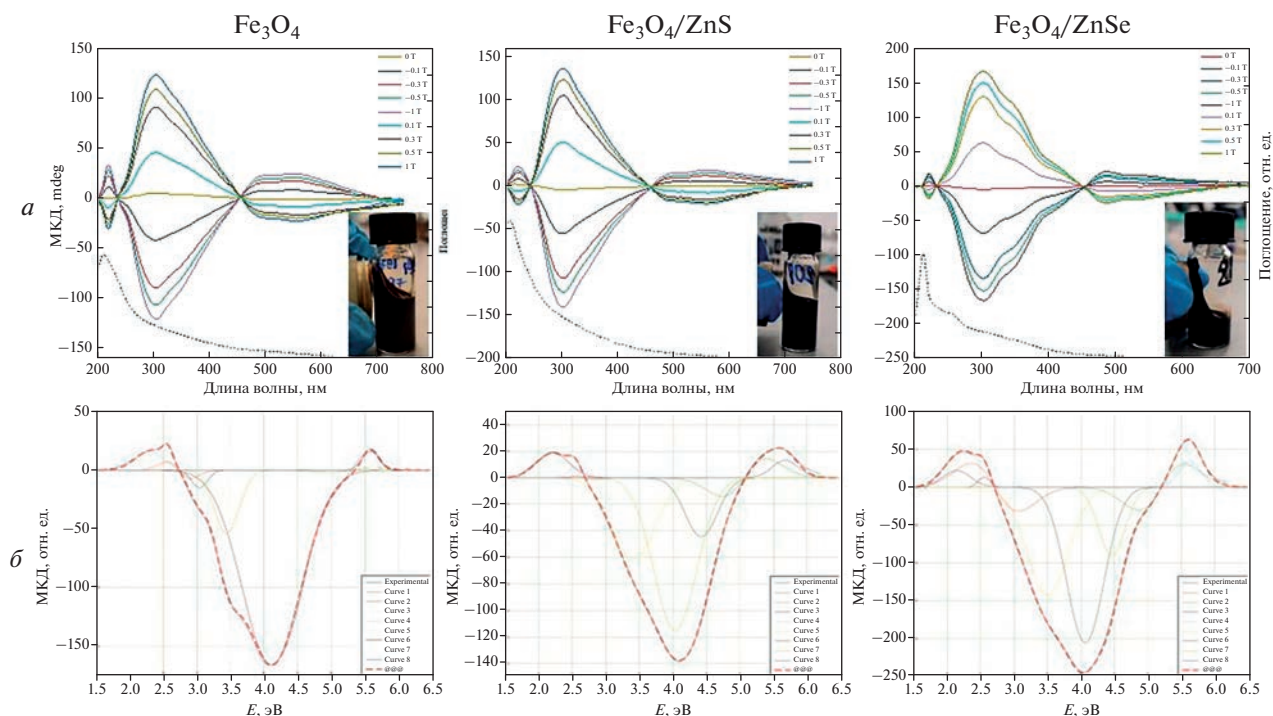


Рис. 2. Магнитооптические свойства наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$. Спектр поглощения (пунктирная линия) и спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) наночастиц в магнитных полях (диапазон 0–1 Тл) (а). Вставка: фотография образцов под действием постоянного магнитного поля. Спектры МКД, аппроксимированные пиками Гаусса для образцов наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ (б). Для получения численно описания спектров требовалось минимум восемь гауссовских компонент (8-полосное описание).

где θ — эллиптичность (мград), представляющая интенсивность сигнала МКД, а A — оптическая плотность. Зависимости g -фактора от величины и знака внешнего магнитного поля повторяют кривую намагничивания образцов [10]. Это означает,

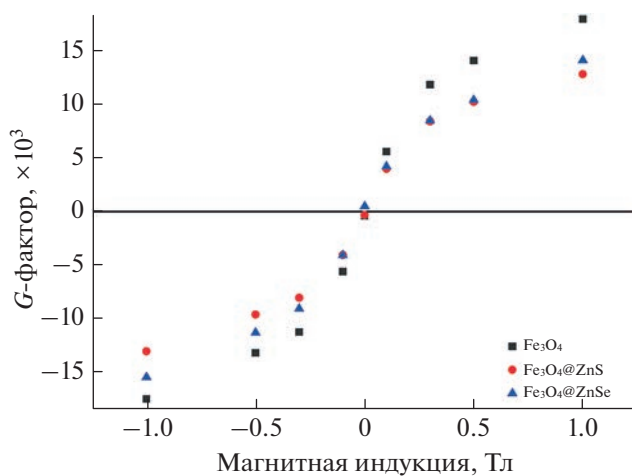


Рис. 3. Зависимость g -фактора от индукции внешнего магнитного поля для наночастиц Fe_3O_4 и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ на длине волны 303 нм.

что интенсивность спектров МКД отражает данные о намагниченности образцов, что делает спектроскопию МКД эффективным методом сравнительной оценки магнитных свойств образцов. Зависимость g -фактора от индукции внешнего магнитного поля показана на рис. 3. Нанокompозиты обладают слабой остаточной намагниченностью по сравнению с ядрами оксида железа, что может быть вызвано анизотропией формы и поверхности кристаллической решетки. Уменьшение g -фактора композитов по сравнению с голыми ядрами может быть связано с изменением формы нанокompозитов и влиянием полупроводниковой оболочки.

Оптические свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ были исследованы с помощью абсорбционной и эмиссионной спектроскопии (рис. 4). Возбуждение люминесценции проводилось на длине волны 300 нм в соответствии со спектрами возбуждения люминесценции (рис. 4а). После выращивания полупроводниковой оболочки наблюдается пик люминесценции на 400 нм с полупериодом 50 нм для обоих образцов. Спектр возбуждения ФЛ нанокompозитов подтверждает наличие экситонного пика на длине волны 360 нм. Это подтверждает существование эффекта размерного квантования в сферическом кван-

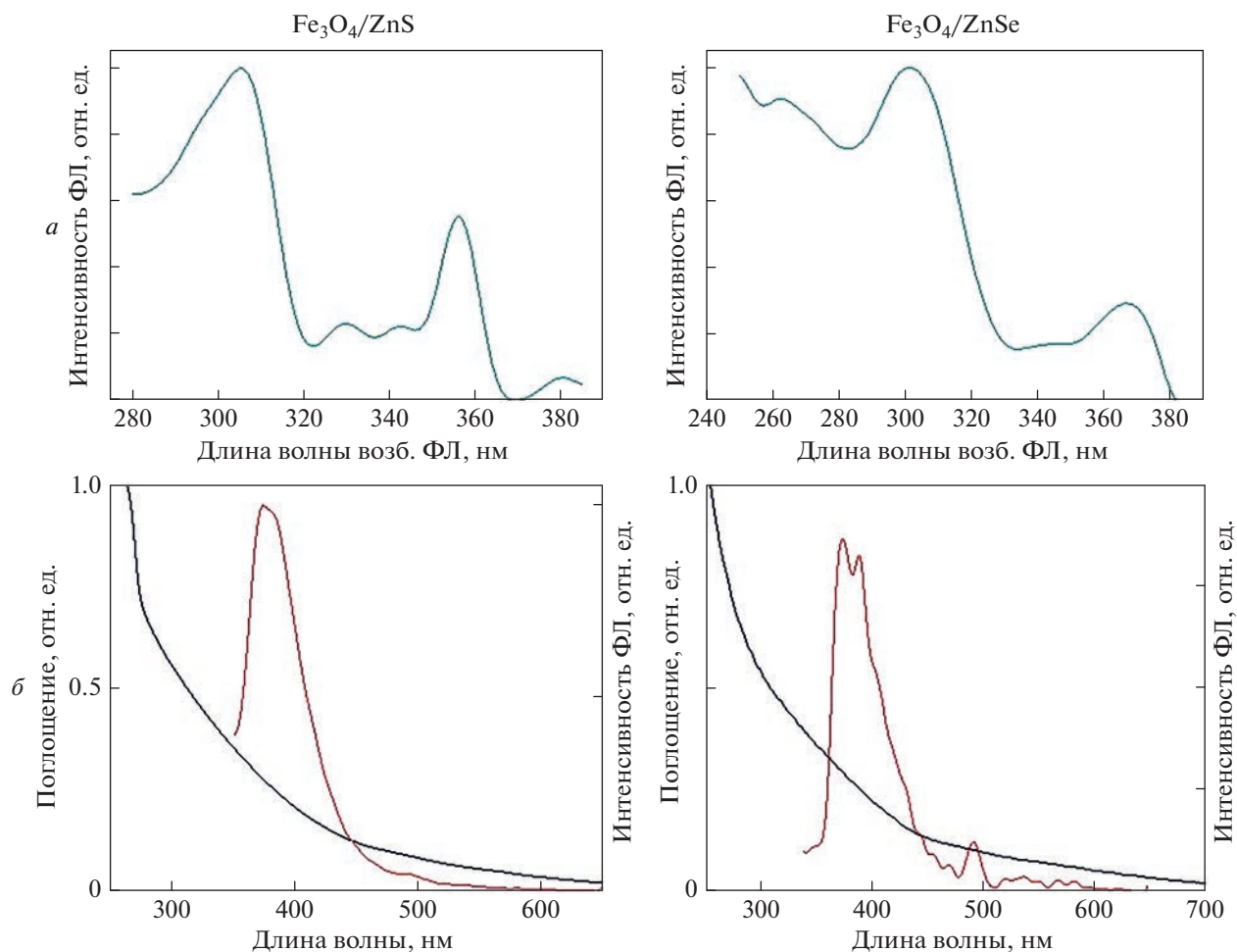


Рис. 4. Оптические свойства композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$: спектры возбуждения люминесценции (а), люминесценции и поглощения (б).

товоразмерном слое. Представленные данные в сочетании с информацией о размерах наночастиц свидетельствуют об успешном росте оболочек на магнитном ядре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы нанокompозиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ на основе магнетита Fe_3O_4 со средним размером 10–12 нм, стабилизированные ОАм в неполярных органических растворителях. Полученные наночастицы ядро–оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ демонстрируют высокий магнитный отклик. Зеркальные профили спектров МКД при изменении направления поля свидетельствуют о спин-зависимой магнитооптической активности. Исследованы оптические свойства полупроводниковой оболочки ZnS и ZnSe на поверхности магнетита. Композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ обладают пиком люминесценции на 400 нм. Показано

влияние оболочки на свойства оксида железа. Зависимость g -фактора от величины магнитного поля демонстрирует незначительное ослабление намагнитченности нанокompозитов по сравнению с чистыми ядрами.

Влияние различных факторов на синтез МНК и их применение *in vivo* или *in vitro* еще предстоит полностью изучить, поскольку применение МНК в биомедицине неизбежно и, как ожидается, в ближайшие годы будет расти из-за их мультимодальной функциональности, в областях, таких как нанодиагностика, системы визуализации и тераностики, магнитная гипертермия и магнитная сепарация, а также системы доставки лекарств в терапевтических целях.

Авторы выражают признательность Национальному исследовательскому университету ИТМО и Центру “Информационные оптические технологии” за оказанную помощь при проведении данного исследования, а также Научно-образовательному центру БФУ им. И. Канта “Умные

материалы и биомедицинские приложения” за публикацию статьи. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема государственного задания № 2019-1080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tufani A., Qureshi A., Niazi J.H.* // Mater. Sci. Engin. C. 2021. V. 118. Art. No. 111545.
2. *Dulińska-Litewka J., Łazarczyk A., Hałubiec P. et al.* // Materials. 2019. V. 12. No. 4. Art. No. 617.
3. *Xie W., Guo Z., Gao F. et al.* // Theranostics. 2018. V. 8. No. 12. P. 3284.
4. *Özgür M.E., Ulu A., Balcıoğlu S. et al.* // Toxics. 2018. V. 6. No. 4. Art. No. 62.
5. *Ding L., Zhou P., Zhan H. et al.* // Chemosphere. 2013. V. 92. No. 8. P. 892.
6. *Liu L., Jiang W., Yao L. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2014. V. 14. No. 7. P. 5047.
7. *Maqbool Q., Jung A., Won S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. No. 45. P. 54301.
8. *Chen J., Hsu H.-S., Huang Y.-H., Huang D.J.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. No. 8. Art. No. 085141.
9. *Fontijn W.F.J., van der Zaag P.J., Devillers M.A.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. No. 9. Art. No. 5432.
10. *Gromova Y. A., Maslov V.G., Baranov M.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 21. P. 11491.

Obtaining and research of the properties of magnetic-luminescent hybrid structures based on iron oxide (Fe_3O_4) with semiconductor shells

D. A. Kafeeva^{a,*}, D. A. Kurshanov^a, A. Y. Dubavik^a

^aITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

*e-mail: kafeeva@gmail.com

The high-temperature organic synthesis of hydrophobic superparamagnetic nanocomposites of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnS}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnSe}$ core-shell type is discussed. An analysis of the absorption, luminescence, magnetic circular dichroism (MCD) and morphology spectra of hydrophobic magnetoluminescent nanocomposites is presented. It is shown that nanocomposites have luminescent properties, and the growth of the shell on the Fe_3O_4 core retains the magnetic properties of the particles. An analysis of the MCD spectra shows that the magnetic field induces spin-dependent chiral magneto-optical activity. An estimate of the dependence of the g factor on the magnitude and sign of the external magnetic field demonstrates a change in the magnetization of the resulting nanocomposites relative to Fe_3O_4 .