



30. Мальяр И. В., Стецюра С. В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS // ФТП. 2011. Т. 45, вып. 7. С. 916–921.
31. Стецюра С. В., Мальяр И. В., Сердобинцев А. А., Климова С. А. Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторично-ионного фотоэффекта в гетерофазных фотопроводниках // ФТП. 2009. Т. 43, вып. 8. С. 1102–1108.
32. Malyar I. V., Matasov M. D., Stetsyura S. V. Forming Luminescent Grains via Decomposition of Supersaturated PbS-CdS Solid Solution // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38, № 8. P. 750–754.
33. Grigoriev D., Gorin D., Sukhorukov G. B., Yashchenok A., Maliseva E., Moehwald H. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers : Preparation and Structure Characterization // Langmuir. 2007. Vol. 23, № 24. P. 12388–12396.
34. Роках А. Г., Стецюра С. В. Влияние неоднородностей на фотоэлектрические характеристики гетерофазных пленок системы  $CdS_xSe_{1-x}$ -PbS // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 2. С. 198–200.
35. Rokakh A. G., Serdobintsev A. A., Stetsyura S. V., Zhukov A. G., Matasov M. D., Malyar I. V. Optical control of ion sputtering // Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis, and Applications / ed. J. K. Lang. Hauppauge NY : Nova Science Publ., 2009.
36. Роках А. Г., Стецюра С. В., Жуков А. Г., Сердобинцев А. А. Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при травлении белым светом // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 2. С. 23–29.
37. Bratashov D. N., Klimova S. A., Serdobintsev A. A., Malyar I. V., Stetsyura S. V. Creating micron regions with modified luminescent properties and topology on  $CdS_xSe_{1-x}$  films by laser annealing // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38, № 8. P. 572–575.
38. Malyar I. V., Gorin D. A., Stetsyura S. V. Effect of nanodimensional polyethylenimine layer on surface potential barriers of hybrid structures based on silicon single crystal // Proc. of SPIE. Bellingham, 2013. Vol. 8700. P. 870009–870009-9.

УДК 628.9.037

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОКРУЖЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnCdS

А. А. Скапцов, Е. К. Волкова, В. В. Галушка, И. В. Видяшева,  
А. М. Захаревич, Ю. Г. Конюхова, В. И. Кочубей

Саратовский государственный университет  
E-mail: ekvolkova87@rambler.ru



Проведено исследование зависимости спектров люминесценции нестабилизированных полупроводниковых наночастиц ZnCdS, помещенных в биологические среды, от их температуры. Показано, что интенсивность и положение максимума люминесценции поверхностных дефектов наночастиц ZnCdS зависят как от температуры, так и от свойств биологической среды до момента ее денатурации.

**Ключевые слова:** люминесценция, наночастицы ZnCdS, температурная зависимость, биологическая среда.

### Influence of Environment and Temperature on the Luminescent Properties of ZnCdS Nanoparticles

A. A. Skaptsov, E. K. Volkova, V. V. Galushka,  
I. V. Vidyasheva, A. M. Zakharevich,  
J. G. Konyukhova, V. I. Kochubey

Dependence of the luminescence spectra of the non-stabilized ZnCdS nanoparticles placed in a biological environment on their temperature is investigated. It is shown that the intensity and the position of maximum luminescence of surface defects ZnCdS nanoparticles depends on the temperature and the properties of the biological environment until it is denatured.

**Key words:** luminescence, ZnCdS nanoparticles, temperature dependence, biological environment.

### Введение

В последние годы достигнут значительный успех в области лазерного фототермолиза биологических объектов с использованием плазмонно-резонансных наночастиц [1, 2]. Данная методика основана на лазерном нагреве лазерным излучением сильнопоглощающих наноструктур, доставленных в определенную область ткани. Подобное воздействие, как правило, имеет небольшую длительность и локальный характер. Наиболее актуальной областью применения лазерного фототермолиза является онкология, где результатом его является некроз злокачественных клеток и деструкция опухоли [3].

Для достижения эффективного применения данной методики необходимо контролировать пространственное распределение температуры внутри биообъекта. В настоящее время многие исследования основаны на контроле поверхностной температуры бесконтактным методом



с помощью тепловизора, либо внутренней – в отдельных точках, посредством термопар. Однако невозможность полного контроля процессов теплопередачи и распространения лазерного излучения в биоткани приводит к неоднозначности определения внутренней температуры по полученному распределению поверхностной, что осложняет проведение управляемого фототермолиза [4]. Поэтому существует актуальная задача измерения в режиме реального времени пространственного распределения температуры внутри биологических объектов, подвергаемых лазерному фототермолизу.

В настоящее время существует ряд работ, посвященных применению в качестве нанотермометров полупроводниковых наночастиц, люминесцентные свойства которых зависят от температуры окружающей среды. В работах [5, 6] проведены исследования возможности использования для этой цели изменения интенсивности люминесценции наночастиц вследствие температурного тушения. Однако применение данной методики к биообъектам оказывается малоэффективным вследствие сильной зависимости интенсивности детектируемого сигнала от концентрации люминесцентных наночастиц и неконтролируемых процессов распространения возбуждающего их люминесценцию лазерного излучения.

Другим наиболее перспективным методом является использование эффекта зависимости положения максимума люминесценции наночастиц от окружающей их температуры. По значению спектрального сдвига максимума полосы люминесценции можно определить температуру окружения [7–9]. Ранее нами было показано, что интенсивность люминесценции водных золь наночастиц ZnCdS с ростом температуры уменьшается, а положение максимума сдвигается в коротковолновую область спектра на  $0.2 \text{ нм}/^\circ\text{C}$  [10]. Люминесценция данных наночастиц связана преимущественно с поверхностными дефектами их решетки [11]. Как было показано в работе [12], положение максимума люминесценции зависит не только от температуры, но и от концентрации различных биологических молекул. Поэтому целью данной работы являлось установление закономерностей поведения спектров люминесценции наночастиц ZnCdS, находящихся в биологических тканях, при заданной стационарной температуре.

### 1. Методика эксперимента

В работе применялись следующие химические реактивы: хлорид кадмия ( $\text{CdCl}_2$ , ч.д.а., Главхимреактив), хлорид цинка ( $\text{ZnCl}_2$ , ч.д.а.,

Невареактив), сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ , ч.д.а., Невареактив). Наночастицы ZnCdS были получены по следующему протоколу. К смеси водных растворов хлорида кадмия концентрацией 91 мг/мл и хлорида цинка концентрацией 157.85 мг/мл при комнатной температуре добавлялся раствор сульфида натрия концентрацией 194 мг/мл. При этом сохранялось стехиометрическое соотношение между концентрацией серы и суммарной концентрацией цинка и кадмия. Наночастицы многократно центрифугировались при 2000 об./мин с промежуточной промывкой дистиллированной водой. Стабилизация поверхности наночастиц не проводилась.

Синтезированные наночастицы ZnCdS были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA//LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой TEM. Структура наночастиц определялась при помощи монокристаллического рентгеновского дифрактометра Xcalibur/Gemini A (Oxford diffraction, Poland), измерения проводились на аноде Cu с длиной волны 1.54 Å, колиматор 0.8 мм, аппаратная функция 0.54–0.56 град. Напряжение 40 кВ, ток 40 мА.

Спектры люминесценции измерялись на спектрофлуориметре Perkin Elmer L55S. Температура водных суспензий наночастиц стабилизировалась путем использования термостатируемой кюветы с водяным термостатом.

В качестве биологических образцов использовались срезы мышечной ткани курицы, которые пропитывались водными золями наночастиц объемом 40 мкл в течение 10 мин. Далее образцы помещались между покровным стеклом и нагревающим образец терморезистором. Температура нагрева образца контролировалась при помощи цифрового термометра с термопарой. Точность стабилизации температуры составляла  $1^\circ\text{C}$ . Температура нагрева образца варьировалась от 30 до  $65^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$ . Перед измерением спектра люминесценции образец выдерживался при каждой температуре в течение 10 минут.

### 2. Результаты и их обсуждение

По данным сканирующего электронного микроскопа, установлено, что размер синтезированных наночастиц лежит в диапазоне 35–50 нм. Размеры кристаллитов, из которых они состоят, находятся в пределах 1.5–2.0 нм и имеют структуру ZnS типа сфалерита, искаженную внедрением примеси CdS.

Спектры люминесценции наночастиц и среза мышечной ткани курицы приведены на рис. 1.

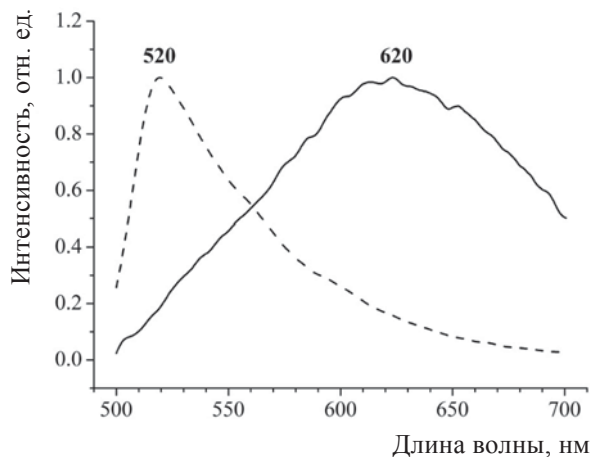


Рис. 1. Спектры люминесценции (длина волны возбуждения 380 нм) мышечной ткани курицы (520 нм) и наночастиц ZnCdS (620 нм)

Спектры снимались при длине волны возбуждения 380 нм. Максимум люминесценции биоткани курицы соответствует 520 нм и не перекрывается с максимумом люминесценции наночастиц на 620 нм, положение которого в данной спектральной области связано с вакансионными комплексами, в состав которых входят междоузельные атомы кадмия [13].

При помещении наночастиц ZnCdS в мышечную ткань наблюдается смещение максимума люминесценции наночастиц до 646 нм (рис. 2), что свидетельствует об изменении свойств поверхностных люминесцирующих центров [11, 12].

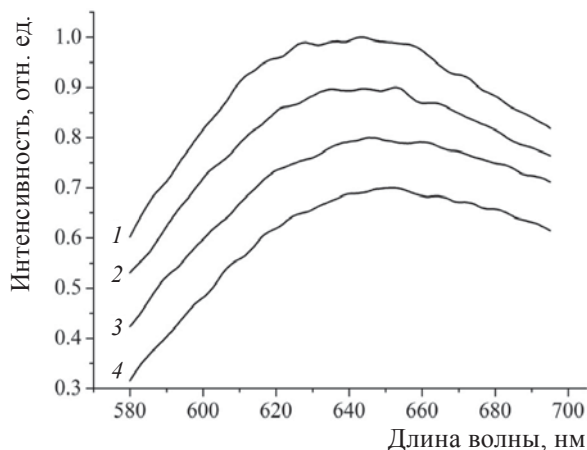


Рис. 2. Спектры люминесценции (длина волны возбуждения 380 нм) мышечной ткани курицы, содержащей наночастицы ZnCdS, при различных температурах, °С: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60

В процессе нагрева биологических образцов спектр люминесценции наночастиц смещается в

ИК-область (см. рис. 2). Зависимость положения максимума люминесценции наночастиц от температуры нагрева является линейной до температуры денатурации биоткани. Скорость изменения положения максимума  $0.459 \pm 0.035$  нм. После денатурации биоткани положение максимума люминесценции наночастиц перестает зависеть от температуры (рис. 3).

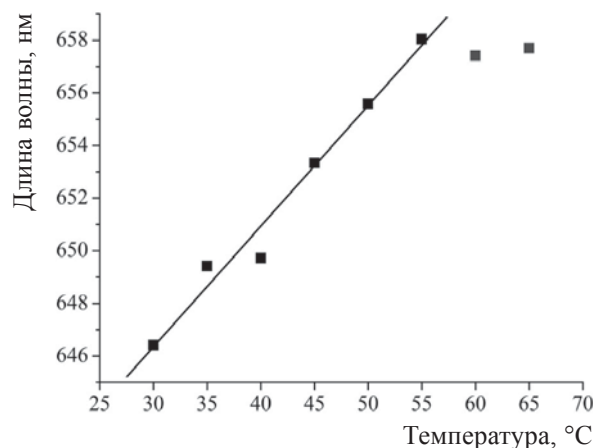


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума люминесценции мышечной ткани курицы, содержащей наночастицы ZnCdS, от температуры

По полученным экспериментальным данным можно сделать выводы, что наночастицы ZnCdS могут применяться для измерения температуры нанообъектов при фототермолизе, поскольку они чувствительны к температуре и денатурации биоткани, в которой находятся.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31158).*

### Список литературы

- Huang X. H., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods // J. Amer. Chemical Soc. 2006. Vol. 128, № 6. P. 2115–2120.
- Maksimova I. L., Akchurin G. G., Khlebtsov B. N., Terentyuk G. S., Akchurin G. G., Ermolaev I. A., Skaptsov A. A., Soboleva E. P., Khlebtsov N. G., Tuchin V. V. Near-infrared laser photothermal therapy of cancer by using gold nanoparticles : Computer simulations and experiment // Medical Laser Application. 2007. Vol. 22. P. 199–206.
- Goldberg S. N., Gazelle G. S., Mueller P. R. Thermal ablation therapy for focal malignancy : a unified approach to underlying principles, techniques, and diagnostic imaging guidance // Amer. J. of Roentgenology. 2000. Vol. 174, № 2. P. 323–331.
- Maksimova I. L., Akchurin G. G., Terentyuk G. S., Khlebtsov B. N., Ermolaev I. A., Skaptsov A. A., Revzi-



- na E. M., Tuchin V. V., Khlebtsov N. G. Laser photothermolysis of biological tissues by using plasmon-resonance particles // *Quantum Electronics*. 2008. Vol. 38, № 6. P. 536–542.
5. Labeau O., Tamarat P., Lounis B. Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots // *Physical Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 25. P. 257404-1–257404-4
6. Zhao Y. M., Riemersma C., Pietra F., Koole R., Donaga C. D., Meijerink A. High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots // *Acs Nano*. 2012. Vol. 6, № 10. P. 9058–9067.
7. Maestro L. M., Rodriguez E. M., Rodriguez F. S., la Cruz M. C. I., Juaranz A., Naccache R., Vetrone F., Jaque D., Capobianco J. A., Sole J. G. CdSe quantum dots for two-photon fluorescence thermal imaging // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, № 12. P. 5109–5115.
8. Vossmeier T., Katsikas L., Gienig M., Popovic I. G., Diesner K., Chemseddine A., Eychmiiller A. H. W. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 31. P. 7665–7673.
9. Yang J.-M., Yang H., Lin L. Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells // *Acs Nano*. 2011. Vol. 5, № 6. P. 5067–5071.
10. Volkova E. K., Kochubey V. I., Konyukhova J. G., Skaptsov A. A., Galushka V. V., German S. V. Temperature dependence of the fluorescence spectrum of ZnCdS nanoparticles // *Proc. SPIE*. 2013. Vol. 8571. P. 85712P-1–85712P-6.
11. Пивен Н. Г., Щербак Л. П., Фейчук П. И., Калитчук С. М., Крылюк С. Г., Корбутяк Д. В. Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2006. Т. 8, № 4. С. 315–319.
12. Kochubey V. I., Volkova E. K., Konyukhova J. G. Glucose and temperature sensitive luminescence spectrum of ZnCdS nanoparticles // *Proc. SPIE*. 2012. P. 85533B–85533B.
13. Моргунов П. Б., Дмитриев А. И., Джардималиева Г. И., Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Танимото Ю., Леонowicz М., Sowka Е. Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, № 8. С. 1436–1441.

УДК 8.304; 8.307

## ЛЕНГМЮРОВСКИЕ МОНОСЛОИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. С. Чумаков, И. А. Горбачев, А. В. Ермаков,  
В. П. Ким<sup>1</sup>, Е. Г. Глуховской

Саратовский государственный университет

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: Glukhiovskoy@gmail.com

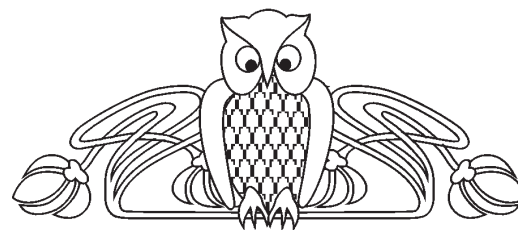
В статье рассмотрено влияние вертикально ориентированного электрического поля на процесс формирования монослоев на поверхности воды и водных растворов неорганических солей. Экспериментально показано, что электрическое поле способно оказывать значительное влияние на формирование монослоев жирных кислот: на поверхности деионизованной воды происходит разрушение монослоя, сформированного под влиянием поля, на поверхности водных растворов солей наблюдается уплотнение монослоя. Электрическое поле может быть существенным технологическим фактором в процессе формирования монослоев Ленгмюра.

**Ключевые слова:** ленгмюровский монослой, жирные кислоты, изотермы сжатия, поверхностное натяжение, ванна Ленгмюра–Блоджетт, заряженный монослой, ориентация молекул в электрическом поле.

### Langmuir Monolayers in the Electric Field

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

An influence of the electric field oriented vertically on the formation process of monolayers. Water and water solutions of inorganic salts



are used as a subphase. It's experimentally shown that the electric field may affect significantly on the monolayers formation of fatty acids: monolayer's loosening occurs when a deionized water is used as a subphase; monolayer's consolidation is observed when water solutions of inorganic salts are used as a subphase. An electric field can be significant technology factor of the Langmuir monolayer's formation process.

**Key words:** Langmuir monolayer, fatty acid, isotherm compression, surface tension, Langmuir–Blodgett trough, monolayer charged, the orientation of molecules in an electric field.

### Введение

В настоящее время метод Ленгмюра–Блоджетт позволяет формировать мономолекулярные слои (МС) на границе раздела газ – жидкость и получать уникальные слоистые структуры, в которых каждый мономолекулярный слой может иметь свой собственный химический состав, кристаллическую структуру и ориентацию молекул [1, 2].