

05.6;08.1;09.1;14.1

Исследование спектров фотолюминесценции нанокристаллов $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ при воздействии γ -излучения

© Д.С. Мазинг¹, Н.М. Романов^{2,3}, В.А. Мошников¹, О.А. Александрова¹, О.А. Корепанов¹¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³ Лаппеенрантский технологический университет, Лаппеенранта, Финляндия

E-mail: dmazing@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принято к публикации 12 июля 2019 г.

Исследовано влияние различных доз γ -излучения источника ^{137}Cs на фотолюминесценцию нанокристаллов системы Ag-In-S с оболочкой из более широкозонного полупроводника ZnS и без оболочки. Показана динамика изменения фотолюминесценции нанокристаллов в зависимости от дозы γ -излучения. Установлено, что наночастицы системы $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ сохраняют свои фотолюминесцентные свойства и коллоидную устойчивость при достижении поглощенной дозы $6 \cdot 10^3 \text{ Gy}$ (по воде). Остаточная фотолюминесценция сохраняется вплоть до достижения поглощенной дозы 10^6 Gy по H_2O . Показано, что нанокристаллы $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ могут быть использованы в медицинских и биологических исследованиях, при которых необходима повышенная устойчивость к воздействию γ -излучения.

Ключевые слова: нанокристаллы, фотолюминесценция, гамма-излучение.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48471.17948

Коллоидные нанокристаллы (НК) тройных соединений на основе групп I–III–VI с оболочкой из широкозонного материала перспективны как люминесцентные и поглощающие материалы для целого ряда направлений, таких как солнечная энергетика, биомедицина и фотокатализ. Наибольшее развитие для формирования НК ядро/оболочка систем I–III–VI получила технология синтеза в неполярных растворителях с использованием додекантиола в качестве комплексообразующего соединения и лиганда [1,2]. Между тем представляют интерес методики получения подобных структур в водной среде, особенно для биомедицинских приложений. В таких технологических режимах возможно получение гидрофильных НК без дополнительных операций по обработке гидрофобной поверхности. Кроме того, такой подход является более экологичным и менее затратным [3,4].

В [5] было проанализировано воздействие γ -излучения на неорганические галогенидные перовскитные НК и коммерчески доступные НК CdSe с оболочкой ZnS . Было показано, что перовскитные НК обладают большей устойчивостью к воздействию γ -излучения, чем стандартные промышленные образцы НК CdSe/ZnS . Однако для многих биомедицинских приложений эти группы НК не являются перспективными. В первую очередь это объясняется наличием в их составе высокотоксичных компонентов, которыми являются кадмий и свинец, а также низкой стабильностью кристаллической структуры перовскитов в полярных растворителях. Таким образом, НК тройных халькогенидных соединений системы I–III–VI, не содержащие токсичных элементов, с люминесценцией в видимой и ближней ИК-области спектра представляют интерес для применения в каче-

стве флуоресцентных меток в биомедицине, например при адресной доставке лекарств [6–8].

В качестве объекта исследований нами выбраны НК системы Ag-In-S с широкозонной оболочкой ZnS . Анализ физико-химических свойств соединений системы Ag-In-S показывает, что наиболее распространенными в этой системе являются соединения AgInS_2 и AgIn_5S_8 [9]. В [10] отмечается возможность получения целого семейства материалов в системах I–III–VI, соответствующих формульным составам $\text{I-III}_{2n+1}\text{-VI}_{3n+2}$. С учетом теоретических данных работы [11], в которой рассмотрены вопросы прогнозирования существования сложных алмазоподобных соединений, можно предположить, что в системах I–III–VI энергетически наиболее выгодным является образование соединений с формульным составом I–III–VI₂.

В общем случае при исследовании наносистемы $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ необходимо также учитывать возможность образования на гетерогранице из-за взаимодиффузии оболочки более сложного состава Ag-Zn-In-S [12,13].

В современных литературных источниках отсутствуют данные о влиянии γ -излучения на фотолюминесцентные свойства НК AgInS_2 и $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, которое может иметь важное значение при их использовании в биологии и медицине.

Целью настоящей работы является определение возможности применения НК в качестве фотолюминесцентных маркеров в биомедицинских исследованиях при воздействии на биообъекты γ -излучения, а также оценка времени и дозы излучения, при которых НК AgInS_2 и $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ сохраняют работоспособность (являются фотолюминесцентными и устойчивыми).

Синтез НК Ag–In–S проводился в водном растворе: 0.02 mmol AgNO_3 смешивались в колбе с 0.08 mmol *L*-глутатиона, с помощью водного раствора NaOH pH раствора доводился до нейтрального значения. Затем в колбу добавлялась смесь 0.08 mmol InCl_3 и 0.32 mmol цитрата натрия. В полученный раствор быстро инжектировался раствор 0.16 mmol $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Далее производился нагрев до 100°C в течение 30 min. Для нанесения широкозонной оболочки ZnS была отобрана пятая часть исходного раствора ядер AgInS_2 . После последовательного покапельного введения раствора 0.008 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.012 mmol *L*-глутатиона и 0.0008 mmol $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре производился нагрев до 100°C в течение 30 min. Частицы выделялись центрифугированием при помощи добавления осадителя — изопропилового спирта [2]. Средние размеры исходных частиц были оценены с помощью метода динамического рассеяния и составили 3–4 nm. Эти результаты были подтверждены с помощью данных просвечивающей электронной микроскопии, из которых следует, что максимальные размеры НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ не превышали 5–6 nm.

Для облучения использовался γ -облучатель с радионуклидным излучением (источники — цезий-137 (^{137}Cs)). Количество источников, их геометрическое расположение и геометрия камеры позволяют создать равномерный поток γ -квантов с энергией 661 keV. Облучение происходит в квазизамкнутой камере, расположенной внутри защитного саркофага, с мощностью поглощенной дозы 1.7 Gy/s по H_2O . Образцы НК представляли собой коллоидные растворы в стеклянных флаконах объемом 1 ml. Они облучались в течение различного времени t_Σ с накоплением соответствующей поглощенной дозы D_Σ .

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились на спектрофлуориметре на основе монохроматора MDR-206 с использованием кремниевого диода и полупроводникового лазера с длиной волны излучения 405 nm и мощностью 10 mW при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены спектры ФЛ коллоидных НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ (как необлученных, так и после облучения различными дозами), на рис. 2 показана зависимость максимума ФЛ для НК AgInS_2 и $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ от дозы облучения. Для ФЛ как НК AgInS_2 , так и $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ характерен широкий спектр излучения с двумя типичными максимумами (около 650 и 720 nm) [3]. Большое значение полуширины спектров фотолюминесценции НК системы I–III–VI и проявление нескольких полос испускания являются характерной особенностью этого класса частиц [1,2]. Причина наличия двух полос ФЛ не совсем ясна. В [2] такую форму спектра связывают с различными возможными механизмами излучательной рекомбинации: через внутренние дефекты структуры (длинноволновый максимум) и поверхностные состояния (коротковолновый максимум) наночастиц. После коротких периодов облучения наблюдается повышение

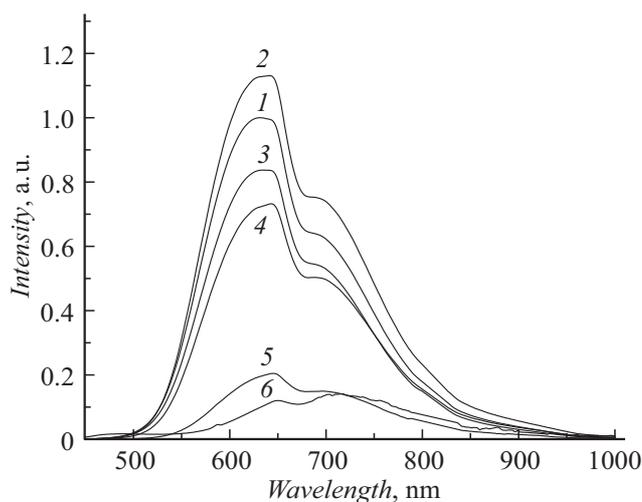


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$. 1 — без облучения, 2–6 — после облучения; поглощенная доза, Gy: 2 — $5.1 \cdot 10^2$, 3 — $2 \cdot 10^3$, 4 — $6.1 \cdot 10^3$, 5 — $15 \cdot 10^3$, 6 — 10^6 .

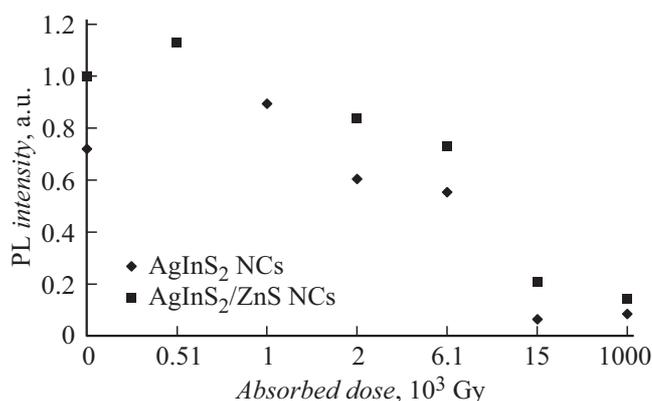


Рис. 2. Изменение приведенной интенсивности фотолюминесценции НК AgInS_2 и $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ в зависимости от поглощенной дозы.

интенсивности ФЛ как для НК, непокрытых широкозонной оболочкой ZnS, так и для частиц ядро/оболочка.

Можно предположить, что снижение интенсивности ФЛ и изменение формы спектров при воздействии γ -излучения связаны с деградацией органической оболочки лигандов и, как следствие, с возникновением дополнительных оборванных связей на поверхности. Как результат на начальных этапах облучения происходит ликвидация отдельных каналов безызлучательной рекомбинации, связанных с поверхностными адсорбированными молекулами и структурными дефектами, и интенсивность ФЛ незначительно возрастает.

Дальнейшее увеличение дозы γ -излучения приводит к снижению интенсивности ФЛ из-за образования дефектов структуры. Для НК $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ эффект снижения интенсивности ФЛ менее выражен. Экспериментальные исследования показали, что коллоидные растворы после облучения в течение 1 h (поглощенная доза $6.1 \cdot 10^3$ Gy)

остаются устойчивыми. Коллоидные растворы НК — как покрытые оболочкой, так и без нее — при поглощенной дозе $15 \cdot 10^3$ Gy и более полностью теряют коллоидную устойчивость и выпадают в осадок.

При потере устойчивости помимо снижения общей интенсивности происходит изменение формы спектров ФЛ. С началом выпадения осадка наблюдается перераспределение относительной интенсивности в сторону длинноволновой области с максимумом около 720 nm, что может свидетельствовать об увеличении размеров отдельных НК. Это соответствует данным работы [3], где нами было показано, что при разделении по размерам аналогичных НК AgInS₂/ZnS для больших размеров наночастиц в целом превалирует длинноволновая полоса спектра ФЛ. Этот эффект может быть связан с уменьшением энергии квантования при увеличении размеров НК. Кроме того, для частиц большего размера уменьшается вклад в излучательную рекомбинацию поверхностных процессов со снижением относительной интенсивности соответствующей им коротковолновой полосы [2]. Преобладающим механизмом становится рекомбинация через внутренние дефекты структуры, количество которых может увеличиваться при облучении НК γ -квантами.

Таким образом, проведен анализ влияния непрерывного воздействия γ -излучения источника ¹³⁷Cs на коллоидные НК системы AgInS₂ и AgInS₂/ZnS, синтезированные в водных растворах и стабилизированные L-глутатионом.

Установлено, что коллоидная устойчивость сохраняется до поглощенной дозы около $15 \cdot 10^3$ Gy. Дальнейшее воздействие γ -излучения приводит к выпадению частиц в осадок с частичным сохранением фотолюминесцентных свойств и сдвигом спектра ФЛ в более длинноволновую область.

Оценены потенциальные возможности использования синтезированных НК в медицинских исследованиях при воздействии на биообъекты гамма-излучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. N 24. P. 3756–3776.
- [2] Mao B.D., Chuang C.H., Wang J.W., Burda C. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N 18. P. 8945–8954.
- [3] Mazing D.S., Korepanov O.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A. // Optics and Spectroscopy. 2018. V. 125. N 5. P. 773–776.
- [4] Regulacio M.D., Win K.Y., Lo S.L., Zhang S.Y., Zhang X., Wang S., Han M.Y., Zheng Y. // Nanoscale. 2013. V. 5. N 6. P. 2322–2327.
- [5] Matyushkin L.B., Romanov N.M. // J. Opt. Technol. 2018. V. 85. N 2 P. 119–121.
- [6] Истомина М.С., Печникова Н.А., Королёв Д.В., Почкаева Е.И., Мазинг Д.С., Галагудза М.М., Мошников В.А., Шляхто Е.В. // Вестн. РГМУ. 2018. В. 6. P. 103–110.
- [7] Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под ред. В.Я. Шевченко, О.И. Киселева, В.Н. Соколова. СПб.: Химиздат, 2015. 368 с.
- [8] Liu L., Hu R., Law W.C., Roy I., Zhu J., Ye L., Yong K.T. // Analyst. 2013. V. 138. N 20. P. 6144–6153.
- [9] Yarema O., Yarema M., Wood V. // Chem. Mater. 2018. V. 30. N 5. P. 1446–1461.
- [10] Khemiri N., Abdelkader D., Khalfallah B., Kanzari M. // Open J. Synth. Theory Appl. 2013. V. 2. N 1. P. 33–37.
- [11] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968. 286 с.
- [12] Xiang W.D., Xie C.P., Wang J., Zhong J.S., Liang X.J., Yang H.L., Luo L., Chen Z.P. // J. Alloy Compd. 2014. V. 588. P. 114–121.
- [13] Tsuji I., Kato H., Kobayashi H., Kudo A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. N 41. P. 13406–13413.