

## Синтез и характеристика наночастиц $\text{CuIn}_2\text{S}$

© Е.А. Козлова<sup>1</sup>, В.И. Кочубей<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

e-mail: kate.kozlova64@yandex.ru; Saratov\_gu@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

В окончательной редакции 29.04.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Синтезированы наночастицы  $\text{CuInS}_2$  с покрытием  $\text{ZnS}$ . Получены спектры люминесценции и поглощения наночастиц, а также зависимости спектров люминесценции от температуры, соотношения  $\text{In}/\text{Cu}$  и покрытия частиц оболочкой. Показано, что свойства наночастиц изменяются в течение некоторого времени после синтеза. Созревшие наночастицы  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  люминесцируют в области 600–850 nm. Покрытие наночастиц оболочкой значительно увеличивает интенсивность люминесценции. Полученные наночастицы можно использовать как термодатчики при глубоком внедрении в биологическую ткань.

**Ключевые слова:** фототермометрия, спектры люминесценции,  $\text{CuInS}_2$ , полупроводниковые наночастицы, термодатчики, окно прозрачности биоткани.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50030.144-20

### Введение

Понятие о том, что нагрев биологической ткани может использоваться в терапевтических целях, описано в медицинской литературе на протяжении веков и имеет обширную историю [1,2]. С развитием нанотехнологий появилось новое направление исследований: плазмонная фототермическая терапия (РТТ), при которой производится локальный нагрев биотканей наночастицами (фототермолиз) [3]. При этом наночастицы внедряются в опухоль, а нагрев биологической ткани осуществляется лазерным излучением вследствие поглощения его наночастицами. Для использования предпочтительны наночастицы, спектр поглощения которых расположен в окне прозрачности биологической ткани. Это позволяет облучать наночастицы на большей глубине биологической ткани. Для РТТ чаще всего используются наночастицы благородных металлов. В настоящее время для РТТ используются и другие наночастицы, в частности углеродные нанотрубки и апконверсионные наночастицы [4,5]. Перспективным является использование полупроводниковых наночастиц, так как с помощью них можно проводить фототермическую терапию одновременно с определением локальной температуры опухоли путем регистрации температурнозависимых спектров их люминесценции. Однако большинство исследованных полупроводниковых наночастиц содержат высокотоксичные тяжелые металлы (например, кадмий и свинец), что сильно ограничивает их применение в биологии и медицине. Альтернативой может являться дисульфид меди с примесью индия ( $\text{CuInS}_2$ , для которых в литературе часто применяется аббревиатура CIS). Это прямозонный полупроводник с запрещен-

ной зоной 1.45 eV для объемного материала, высоким коэффициентом экстинкции в видимом спектральном диапазоне ( $k \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [6]). Спектры поглощения и люминесценции  $\text{CuInS}_2$  расположены в окне прозрачности биоткани. Наночастицы  $\text{CuInS}_2$  исключительно устойчивы к радиации и дефектообразованию [7]. Показана малая токсичность наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ : начало местного воспаления при их использовании происходит только при концентрации в 10 раз больше, чем для их Cd-содержащих аналогов [8]. Таким образом, частицы  $\text{CuInS}_2$  — это материал с низкой токсичностью и оптическими свойствами, обеспечивающими применение в фототермической терапии. В зависимости от параметров синтеза спектр люминесценции наночастиц может быть расположен в различных областях — от желтой до ближней ИК области. Это позволяет их использование в биомедицине не только для терапии рака, но и для диагностики при мультиспектральной визуализации клеток. Спектры люминесценции этих наночастиц зависят от их температуры, что позволяет использование наночастиц  $\text{CuInS}_2$  в качестве нанотермометров. Целью настоящей работы являлось изучение влияния методики синтеза наночастиц  $\text{CuInS}_2$  на их оптические характеристики и исследование влияния окружающей среды на спектры люминесценции наночастиц.

### Материалы и методы

Для синтеза наночастиц  $\text{CuInS}_2$  использовался следующий метод.

В колбу объемом 50 ml наливали 28.1 ml воды. При постоянном перемешивании добавляли 0.6 ml раствора

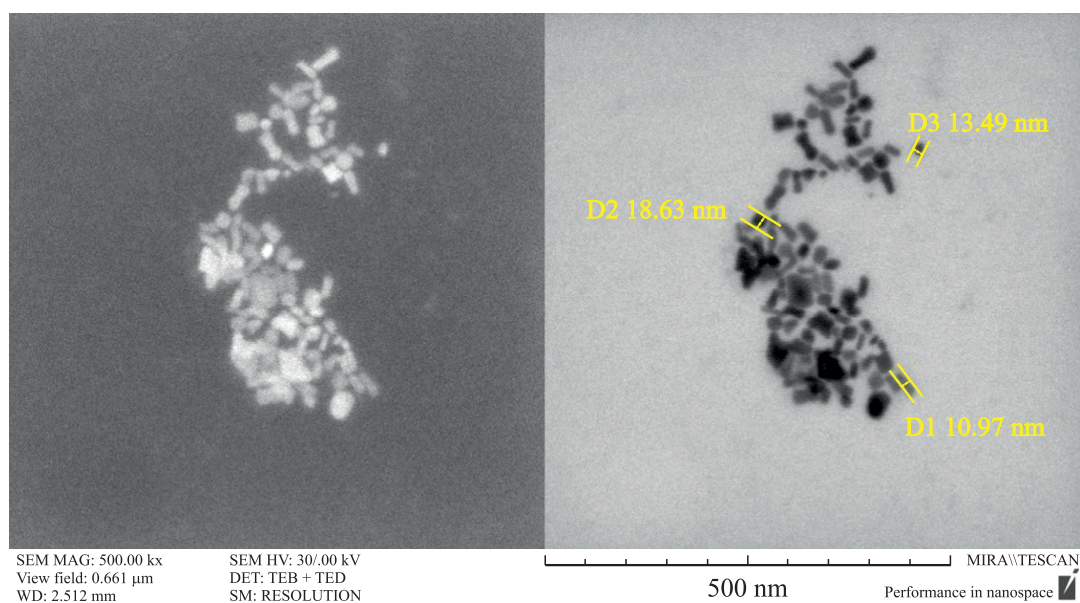


Рис. 1. Изображения наночастиц, полученные с помощью электронного микроскопа.

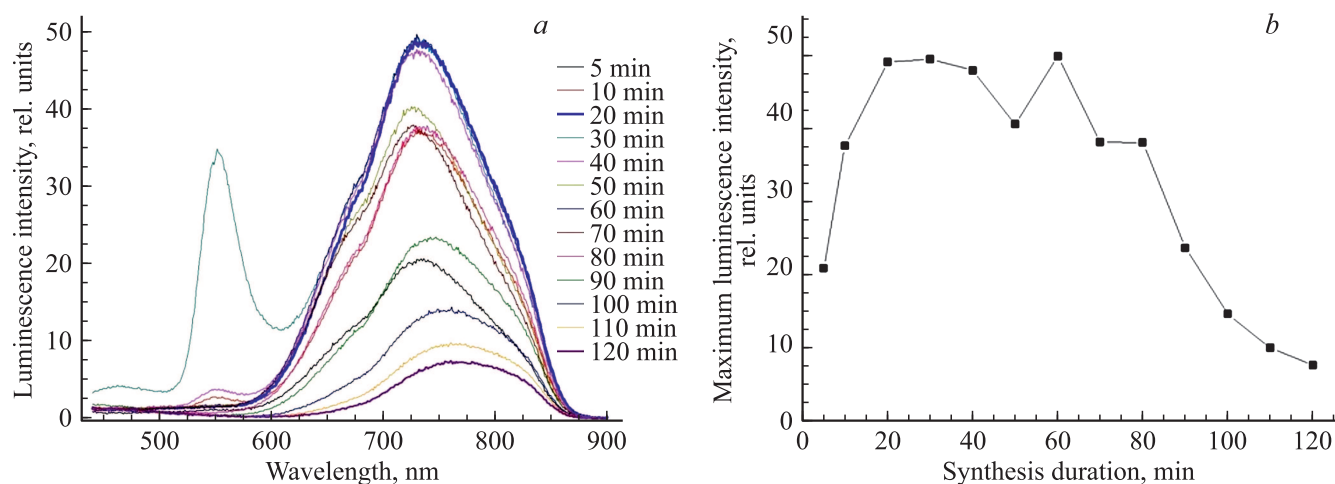


Рис. 2. Спектры люминесценции наночастиц  $\text{CuIn}_2\text{S}$  при различных временах синтеза в течение 2 h (a); динамика изменения интенсивности люминесценции наночастиц  $\text{CuIn}_2\text{S}$  в максимуме длинноволновой полосы (b).

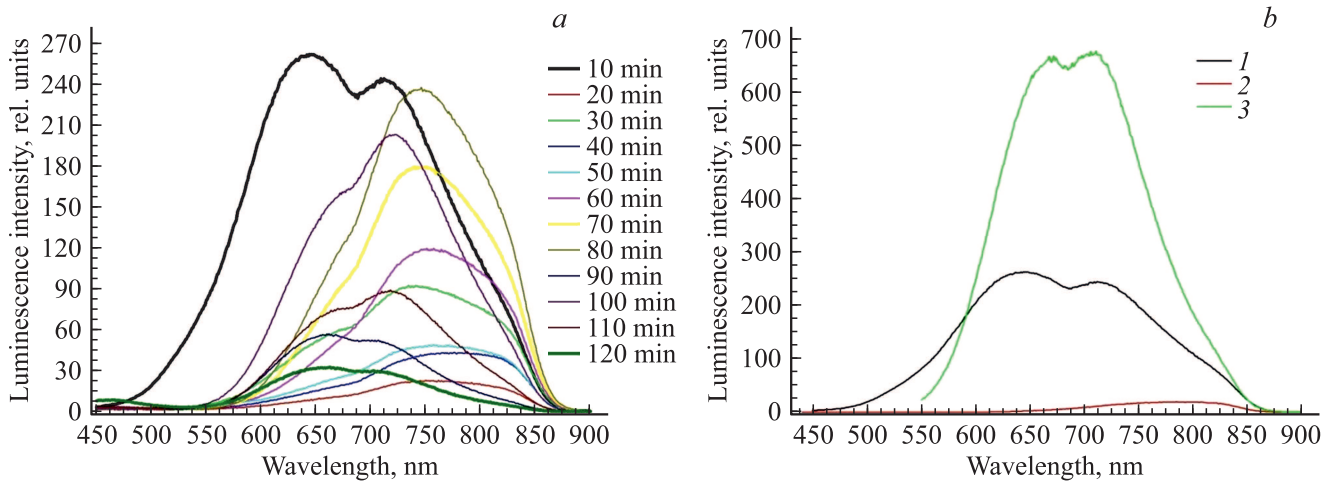
соли базового металла (0.05 M  $\text{CuNO}_3$ ). Затем добавляли раствор соли примесного металла (0.21 ml 1 M  $\text{InCl}_3$ ). После перемешивания добавляли 0.2 ml 1 M тиогликолевой кислоты ( $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ ). В результате раствор окрашивался в темно-синий цвет вследствие образования тиогликолятных солей. Затем приливали 0.3 ml концентрированного раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). При этом происходило разрушение осадков тиогликолятных солей в щелочной среде и образование новых комплексов, раствор становился прозрачным. Далее быстро вводили 0.174 ml концентрированного раствора сульфида аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ), раствор принимал красно-оранжевый цвет в результате образования зародышей нанокристаллов. Полученную смесь нагревали до  $95^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 20 min,

непрерывно перемешивая. Постепенно цвет раствора становится темно-коричневым, что указывает на увеличение размера наночастиц.

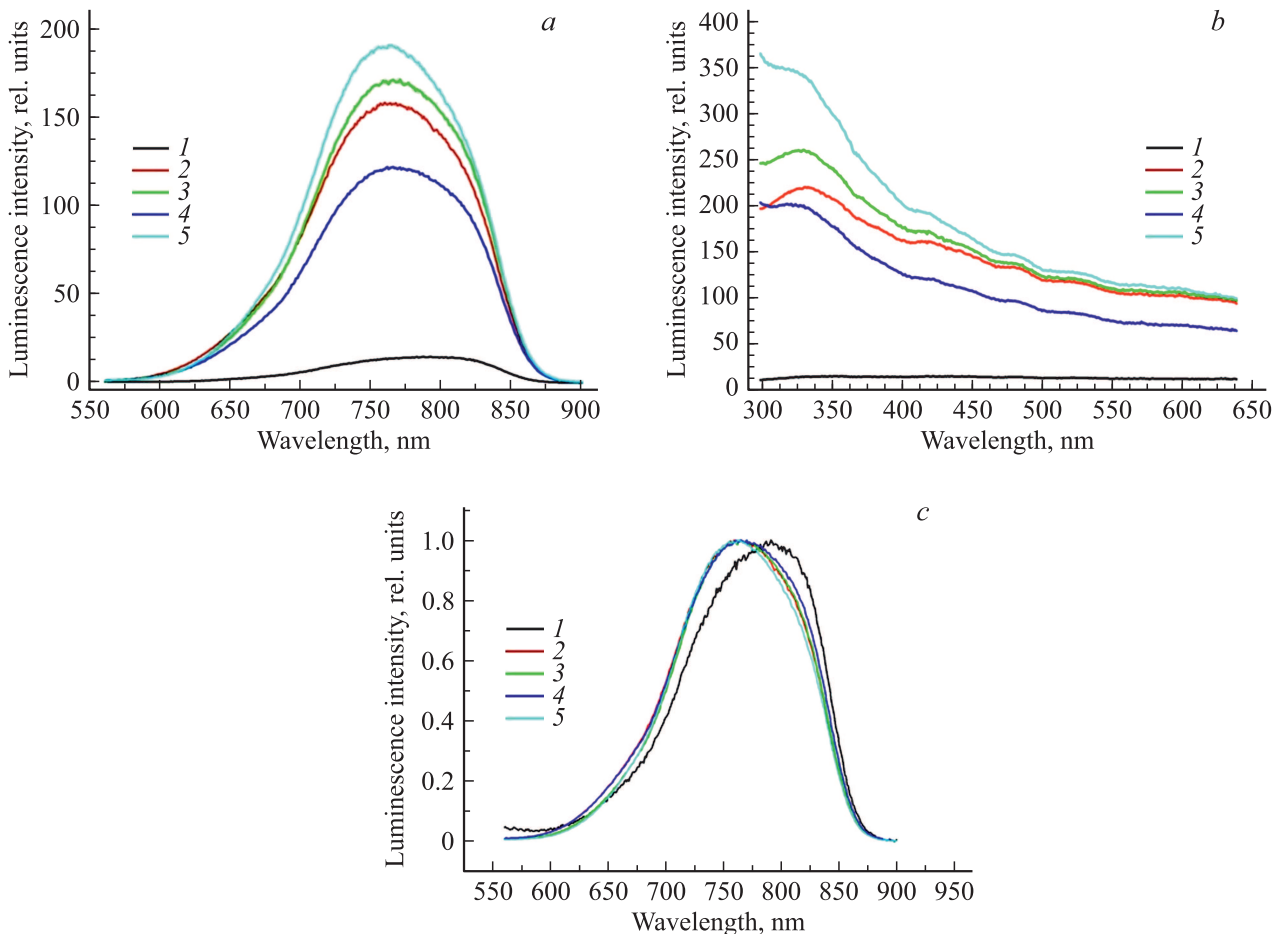
Полученные наночастицы покрывали оболочкой  $\text{ZnS}$ , используя следующий метод.

Полученный раствор наночастиц  $\text{CuIn}_2\text{S}$  нагревали до  $90^\circ\text{C}$ . При непрерывном перемешивании раствора добавляли 0.3 ml 0.1 M раствора хлорида цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ). При этом соотношение молей  $\text{Cu}/\text{Zn}$  составляло 1:1. Раствор нагревали в течение 10 min, после чего остужали.

Нами получены спектры люминесценции наночастиц, а также зависимости спектров люминесценции от температуры, соотношения  $\text{In}/\text{Cu}$  и покрытия частиц оболочкой.



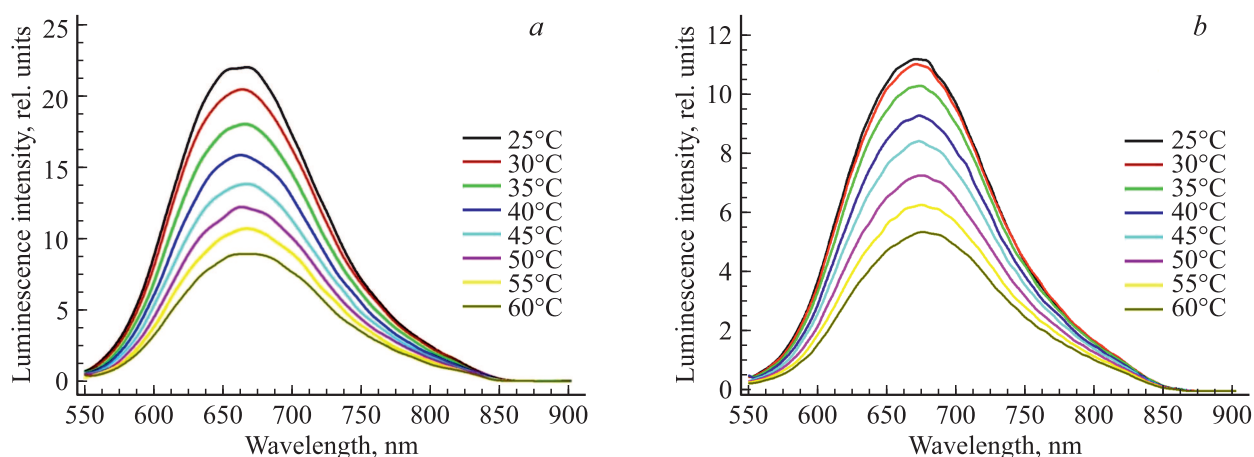
**Рис. 3.** *a* — спектры люминесценции синтезированных в течение разного времени наночастиц CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, покрытых оболочкой ZnS; *b* — спектры люминесценции наночастиц CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, покрытых оболочкой ZnS через 2 h (1), через сутки (2) после синтеза, сразу после синтеза (3).



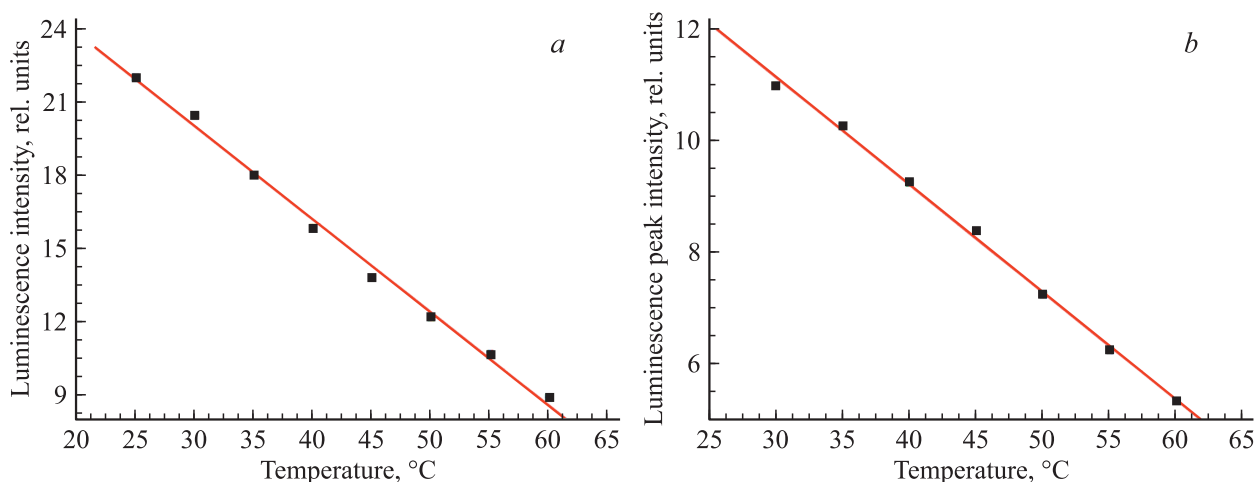
**Рис. 4.** Спектры люминесценции (*a*) и возбуждения (*b*) наночастиц CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> при разных соотношениях In/Cu; *c* — наложение нормированных спектров люминесценции наночастиц CuIn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> при разных соотношениях In/Cu.

Регистрация спектров люминесценции проводилась при помощи спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse (Agilent Technologies, USA).

Форма и размеры частиц определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (MiraII LMU, Tescan, UK).



**Рис. 5.** Спектры люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ , полученные при различных температурах раствора: *a* — исходный раствор разбавлен в 10 раз; *b* — исходный раствор разбавлен в 100 раз.



**Рис. 6.** Температурная зависимость интенсивности люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  в максимуме полосы: *a* — исходный раствор разбавлен в 10 раз; *b* — исходный раствор разбавлен в 100 раз.

## Результаты

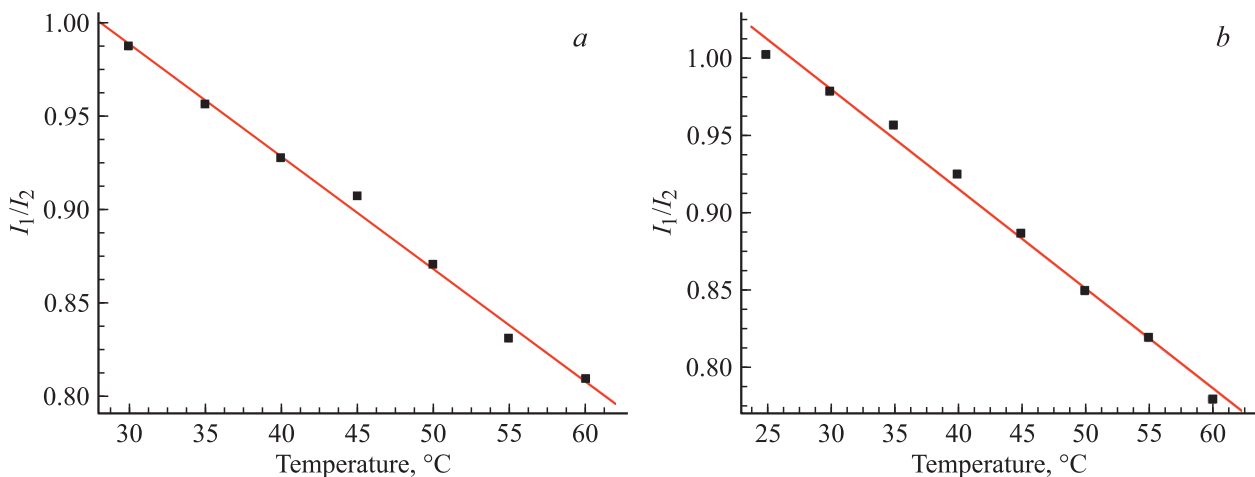
Синтезированные наночастицы имеют форму стержней с размером в диапазоне от 11 до 20 nm (рис. 1).

На рис. 2, *a* представлены спектры люминесценции, полученные при различных временах роста наночастиц. Изменение спектров продолжается в течение 2 h после окончания синтеза, что говорит о созревании наночастиц. При росте наночастиц интенсивность в красной области спектра постепенно возрастает, затем после 40 min синтеза начинает уменьшаться (рис. 2, *b*). При этом спектр люминесценции смещается в длинноволновую область, и положение максимума спектра достигает 780 nm. Это не может быть связано с перепоглощением люминесценции в растворе вследствие увеличения оптической плотности, так как поведение спектров сохраняется и при разбавлении раствора в 100 раз. Можно сделать вывод, что максимальная интенсивность люминесценции наночастиц достигается при времени синтеза

20 min. При этом максимум спектра люминесценции расположен в области 720–730 nm.

Полоса люминесценции в области 550 nm может быть связана с образованием наночастиц малого размера — квантовых точек. При увеличении времени синтеза размер наночастиц растет, при этом уменьшается интенсивность коротковолновой полосы с одновременным ростом длинноволновой [9]. На рис. 3, *a* представлено изменение спектров люминесценции синтезированных в течение разного времени наночастиц  $\text{CuInS}_2$  вследствие их покрытия оболочкой  $\text{ZnS}$ . Как видно из сравнения рис. 2 и 3, интенсивность люминесценции покрытых наночастиц в 5 раз больше, чем непокрытых.

Рис. 3, *b* показывает различие интенсивности люминесценции наночастиц в зависимости от величины промежутка времени от синтеза до покрытия частиц оболочкой. Из спектров следует, что покрытие частиц сразу после синтеза дает значительно большую ин-



**Рис. 7.** Зависимость отношения интенсивностей на полувысоте спектральной линии люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  от температуры раствора: исходный раствор наночастиц разбавлен в 10 (*a*), в 100 раз (*b*).

тенсивность люминесценции, поэтому для дальнейших экспериментов выбрана эта методика.

На рис. 4 изображены спектры люминесценции и возбуждения наночастиц, синтезированных при разном соотношении  $\text{In}/\text{Cu}$ . При уменьшении содержания  $\text{Cu}$  в наночастицах люминесценция в максимуме полосы увеличивается. При этом форма спектров остается постоянной (рис. 4, *b*), за исключением спектра образца с соотношением концентраций  $\text{In}/\text{Cu}$ , равном 4. Можно сделать вывод о том, что тип излучающих центров не меняется при изменении концентрации меди в широких пределах. Предполагается, что спектр возбуждения в данном диапазоне обусловлен наличием дефектов кристаллической решетки — ионов меди.

С уменьшением концентрации меди наблюдается тенденция роста полосы возбуждения. Нестационарность роста может быть вызвана как отклонениями процесса роста, так и возможным наличием двух типов решетки — изолированных ионов меди в решетке сульфида индия при малой концентрации меди и тройного соединения  $\text{CuInS}_2$  — при большой концентрации.

На рис. 5 и 6 приведены спектры люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ , полученные при разных температурах раствора. При увеличении температуры интенсивность люминесценции наночастиц постепенно уменьшается (рис. 5, *b*, 6, *b*). Изменение интенсивности в максимуме люминесценции имеет линейный характер (рис. 6), однако угол наклона меняется при изменении концентрации наночастиц: при разбавлении частиц в 10 раз наклон составляет  $-0.4 \text{ K}^{-1}$ , в то время как при разбавлении в 100 раз только  $-0.18 \text{ K}^{-1}$ .

Зависимость наклона от концентрации наночастиц не позволяет достоверно определять их температуру. Вследствие этого нами разработан другой метод определения температуры. На рис. 7 приведены зависимости отношения интенсивностей люминесценции на полувысоте спектральной линии от температуры наночастиц,

разбавленных в 10 и в 100 раз. В обоих случаях температурная зависимость аппроксимируется линейной функцией вида  $I_1/I_2 = A + Bt$ , при этом значения  $A = 1.17 \pm 0.01$  и  $B = -0.006 \pm 0.0002$  не зависят от концентрации наночастиц.

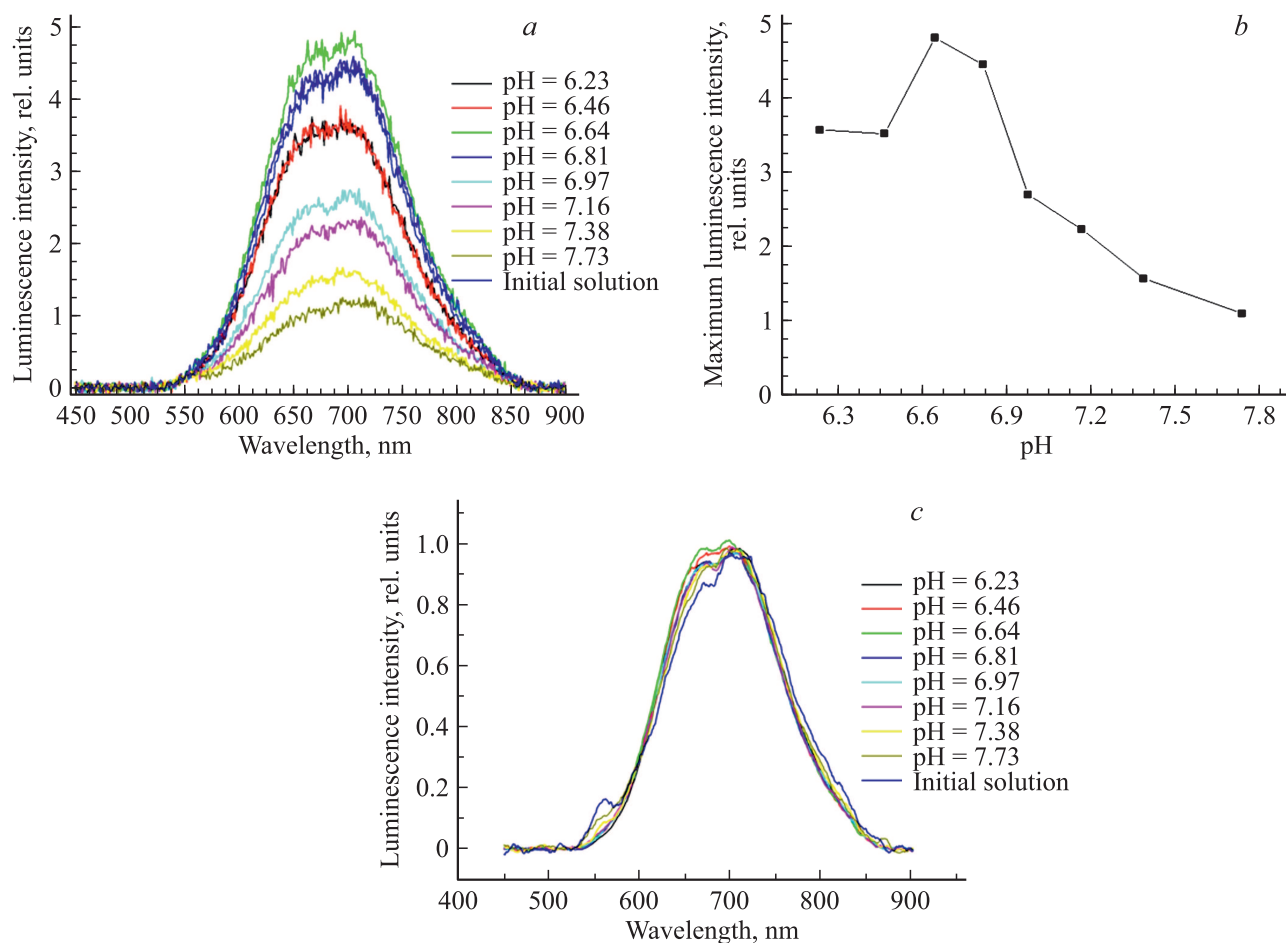
На рис. 8, *a* приведены спектры люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  при разных значениях pH раствора. При увеличении pH образца интенсивность люминесценции наночастиц постепенно уменьшается (рис. 8, *b*). Однако наложение нормированных спектров показывает отсутствие сдвига полосы люминесценции (рис. 8, *b*). Соответственно температурная зависимость спектров, полученная согласно предложенной методике, также не зависит от pH окружения наночастиц.

## Выводы

Показано, что в результате синтеза по разработанной методике образуются наночастицы  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ , свойства которых изменяются в течение некоторого времени после синтеза. Люминесценция созревших наночастиц находится в области 600–850 nm. Покрытие наночастиц оболочкой  $\text{ZnS}$  значительно усиливает люминесценцию.

При нагревании наночастиц наблюдается тушение люминесценции и небольшое смещение пика. Изменение соотношения  $\text{In}/\text{Cu}$  в частицах также влияет на интенсивность люминесценции. Изменения pH взвеси наночастиц в физиологических рамках также уменьшает интенсивность люминесценции, но практически не влияет на отношение интенсивностей на половине высоты спектральной линии люминесценции. В связи с этим можно сделать вывод, что интенсивность люминесценции не может быть параметром для определения температуры наночастиц и для этой цели лучше использовать отношение интенсивностей на полувысоте спектральной линии люминесценции.





**Рис. 8.** Спектры люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ , полученные при различных значениях pH раствора (a), изменение интенсивности люминесценции в максимуме полосы в зависимости от pH (b); наложение нормированных спектров люминесценции наночастиц  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ , полученных при различных значениях pH (c).

Полученные наночастицы имеют ряд преимуществ перед подобными нанообъектами:

1) широкий спектр люминесценции, который находится в окне прозрачности биоткани, что позволяет провести более глубокое зондирование биологической ткани;

2) сильное поглощение в диапазоне 300–700 nm, что позволяет одновременно осуществлять нагрев наночастиц и определять их температуру;

3) малая токсичность по сравнению с аналогами.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00118).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Tempel N., Horsman M.R., Kanaar R. // *Int. J. Hyperthermia*. 2016. V. 32. N 4. P. 446–454.
- [2] Datta N.R., Gómez Ordóñez S., Gaipal U.S., Paulides M.M., Crezee H., Gellermann J., Marder D., Puric E., Bodis S. // *Cancer Treat Rev*. 2015. P. 742–753.
- [3] Huang X., Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // *Lasers Med. Sci*. 2008. V. 23. P. 217–228.
- [4] Xia Y., Halas N.J. // *MRS Bull*. 2005. V. 30. P. 229–248.
- [5] West J.L., Halas N.J. // *Annu Rev. Biomed Eng*. 2004. V. 5. P. 285–292.
- [6] Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнов Д.Т., Касымовлу И. // *ФТП*. 2015. Т. 57. В. 6. С. 1079–1083.
- [7] Kolny-Olesiak J., Weller H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 12221–12237.
- [8] Pons T., Pic E., Lequeux N., Cassette E., Bezdetnaya L., Guillemain F., Marchal F., Dubertret B. // *ACS NANO*. 2010. V. 4. N 5. P. 2531–2538.
- [9] Jianbing Zhang // *J. Material Chemistry*. 2014. P. 4812–4817.