

06.3

Магнитная селекция наночастиц на основе железа при импульсном лазерном синтезе

© Д.А. Кочуев¹, А.С. Черников¹, У.Е. Курилова^{1–3}, А.А. Вознесенская¹,
А.Ф. Галкин¹, Д.В. Абрамов¹, А.В. Казак^{1,4}, А.Ю. Герасименко^{2,3}, К.С. Хорьков¹

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

² Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Зеленоград, Москва, Россия

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

⁴ Московский политехнический университет, Москва, Россия

E-mail: khorkov@vlsu.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 29 февраля 2024 г.

Принято к публикации 11 марта 2024 г.

С помощью абляционного синтеза получены наночастицы железа в среде аргона, кислорода и их смеси под действием наносекундных лазерных импульсов. Сбор и осаждение наночастиц осуществлялись с использованием магнитного поля. Рассмотрена возможность использования указанных методов для сбора наночастиц на основе железа. Представлены результаты исследования полученных наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: лазерная абляция, синтез наночастиц железа, осаждение наночастиц в магнитном поле.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58061.19858

Лазерная абляция является довольно сложным и многофакторным процессом, однако она открывает возможности для производства различных типов наноматериалов. К преимуществам данного подхода следует отнести гибкость управления физическими процессами при лазерном воздействии и возможность использования дополнительных источников внешнего воздействия для регулирования процесса синтеза. Энергия лазерного излучения в металлических материалах в отличие от неметаллических поглощается свободными электронами. Поэтому отсутствие спектральной селективности обеспечивает универсальность лазерной абляции для производства наноструктур на основе любых металлов. Общий принцип лазерного синтеза наноматериалов лежит в основе различных технологий, предусматривающих обработку мишеней в вакууме, газах или жидкостях, а также дополнительное использование внешних полей [1–8]. На конечный результат оказывает влияние и форма исходного материала. Увеличение производительности наноструктурирования может быть достигнуто при лазерной обработке ламинарного потока порошков [9]. В случае лазерной абляции в жидкости дополнительное влияние оказывает эффект удержания, когда аблированные частицы взаимодействуют друг с другом в кавитационном пузыре у поверхности мишени в процессе зарождения и роста наноструктур перед диспергированием в жидкость [10,11]. Исследования по получению наночастиц методом лазерной абляции в электростатическом и магнитном полях показали уменьшение как среднего значения, так и диапазона разброса размеров формируемых структур [12,13]. При лазерной абляции в жидкости наложение внешнего магнитно-

го поля позволяло получать цепочки наночастиц [14]. В настоящей работе показана возможность формирования подобных структур в газообразной технологической среде.

Исследования наночастиц железа и оксида железа в биологии и материаловедении в последнее время бурно развиваются благодаря их различным химическим и физическим свойствам. Они демонстрируют множество потенциальных приложений, включая магнитную жидкость, магнитные микроустройства, магнитную гипертермию, очистку воды и управляемую доставку лекарств [15,16].

Магнитные наночастицы оксида железа (FeO), инкапсулированные с биополимерами, широко используются для локальной доставки лекарств с управлением внешним магнитным полем в системах доставки лекарств для терапии рака, при этом сводятся к минимуму побочные эффекты. Для оптимального функционирования наночастиц FeO при реализации приложений необходимо, чтобы они имели высокие значения намагниченности, узкое распределение частиц по размерам и специальную инкапсуляцию поверхности. Биополимеры, используемые для функционализации поверхности, обладают рядом преимуществ в биомедицинских приложениях благодаря их определенной первичной структуре, нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости. Функционализированные наночастицы FeO предоставляют различные возможности, в том числе нацеливание на лиганды, белки, антитела и ковалентное присоединение лекарств с использованием внешнего магнитного поля в целях лечения рака [17–19]. Разрабатываются различные методики синтеза составных наночастиц (НЧ) оксида железа,

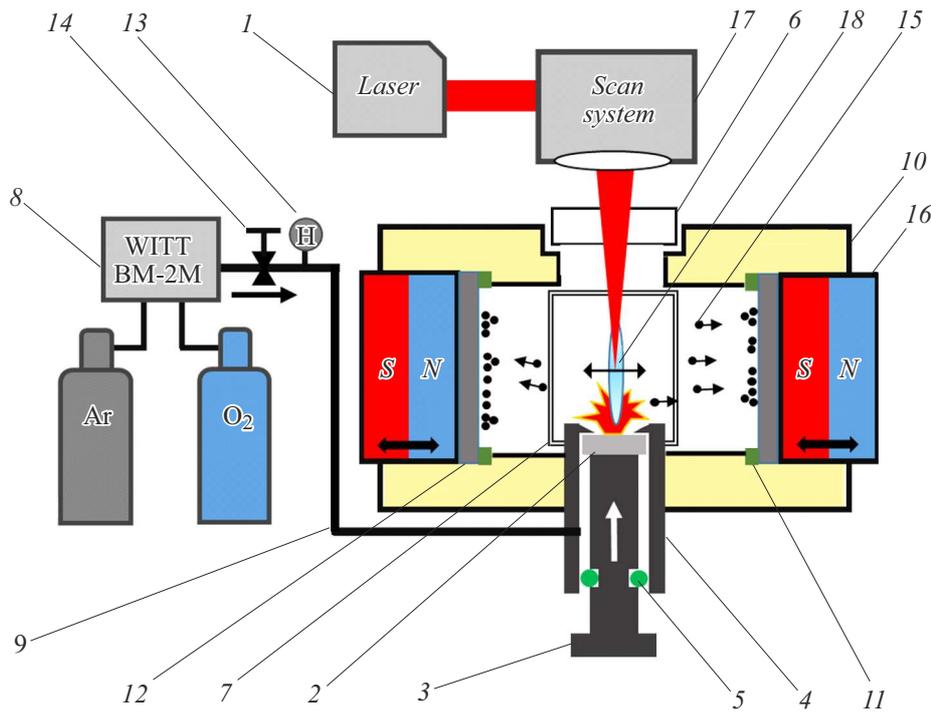


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза наночастиц в магнитном поле.

сплавов, ядра/оболочки, гантелей и многокомпонентных систем, в том числе методы модификации поверхности, позволяющие сделать НЧ биосовместимыми для их применения в мультимодальной визуализации и адресной доставке лекарств/генов [20].

Схема установки абляционного синтеза в магнитном поле представлена на рис. 1. Абляционная обработка осуществлялась источником лазерного излучения 1 с длительностью импульса 100 ns, энергией в импульсе до 1 мДж, длиной волны 1064 нм. Диаметр лазерного пятна на поверхности мишени составлял 50 мкм. Образец железа (99.95%) в форме диска диаметром 10 мм и толщиной 3 мм (2 на рис. 1) был расположен на теплопроводящем поршне-держателе 3, фиксирующемся за счет упора в гильзу-фиксатор 4 и обеспечивающем отвод тепла от обрабатываемого образца. Через держатель образца осуществлялась прокачка газовой смеси для охлаждения и выноса продуктов абляции. Герметизация канала ввода осуществлялась уплотнительным кольцом 5, позволяющим оперативно менять образец за счет смещения поршня. Ввод лазерного излучения осуществлялся через окно 6. Установка плоскости обрабатываемого образца и регистрация процесса лазерной абляции в магнитном поле фиксировались CCD-камерой через смотровое окно 7. Расход газовой смеси при прокачке через камеру осуществлялся за счет вращения ручки порционного клапана газового смесителя 8. Объем рабочей камеры заполнялся газом (аргон/кислород/порционная газовая смесь) из баллонов по магистрали 9.

Получение наночастиц чистого железа осуществлялось в среде аргона. Средний размер синтезируемых наночастиц составляет 15 нм. Получение наночастиц оксида железа с содержанием в фазе магнетита на уровне 95% возможно при добавлении в газовую смесь кислорода. Дальнейшее повышение содержания кислорода в смеси приводит к увеличению разогрева области обработки образца, что ведет к увеличению содержания частиц размером более 10 мкм. Перед проведением работ изолированный сосуд 10 продувался заданным составом с расходом 1 л/мин в течение 5 мин. Выход газовой смеси из объема камеры осуществлялся через технологические каналы, расположенные в зоне окна ввода лазерного излучения. Данный подход позволяет осуществлять селекцию получаемых наночастиц по принципу наличия магнитного момента.

В процессе выполнения экспериментальных работ магниты устанавливались как одноименно заряженными, так и разноименно заряженными полюсами друг к другу. Влияния ориентации полюсов магнитов на свойства получаемых наночастиц и динамику процесса лазерного абляционного синтеза не установлено. Расстояние между магнитами выставлялось на уровне 50 мм путем использования колец 11 толщиной 5 мм. Производительность абляционного синтеза наночастиц при описанных условиях составляет порядка 250 мг/ч. Осажденные на поверхность кварцевых пластинок наночастицы собирались в контейнеры для дальнейшего анализа. В процессе синтеза аблированные частицы под действием газодинамических потоков выносятся за пределы камеры. При

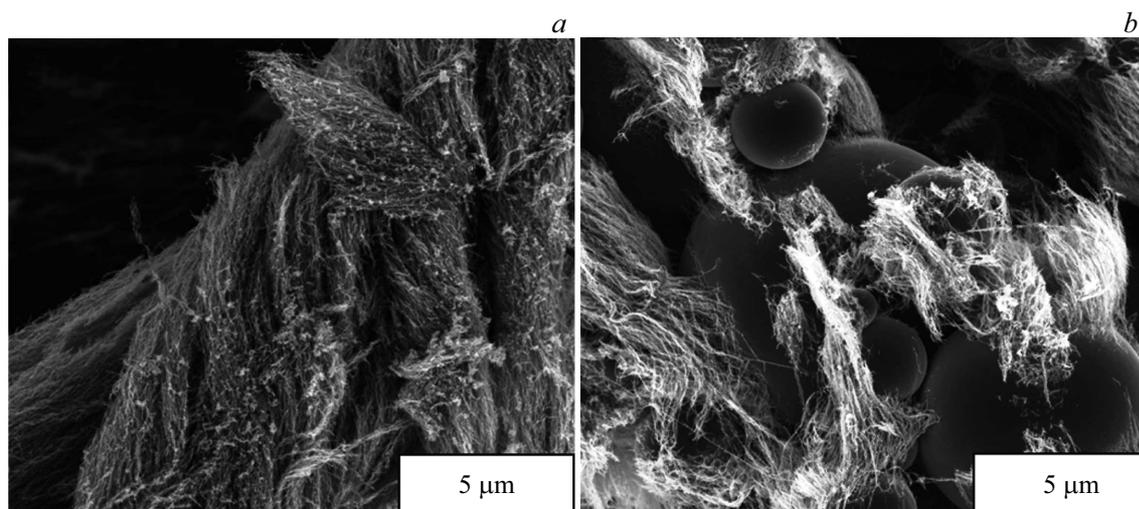


Рис. 2. СЭМ-изображения наночастиц, полученных в процессе лазерной абляции железа в магнитном поле. *a* — концентрация кислорода 30%, аргона 70%; *b* — концентрация кислорода 90%, аргона 10%.

дефиците кислорода в процессе абляции в среде аргона выносимые за пределы камеры частицы при контакте с окружающей средой (за пределами сосуда) сгорают в результате бурного окисления. Синтезируемые частицы, выброшенные из области воздействия лазерного луча, обретают магнитные свойства только при охлаждении ниже точки Кюри (около 770°C).

В процессе лазерного абляционного синтеза возможно повторное переоблучение аблированных частиц. Снижение данного эффекта достигается за счет увеличения протока газовой смеси, проходящей через объем зоны абляционной обработки. Частицы, обладающие магнитным моментом, покидают область распространения лазерного излучения и под действием магнитных полей осаждаются на поверхности кварцевых подложек 12. Контроль давления осуществлялся манометром 13, регулировался вентилем 14, чтобы в рабочей камере поддерживалось избыточное давление в диапазоне 0.1–2 bar. Осаждение аблируемых частиц как Fe, так и Fe_3O_4 (15 на рис. 1) осуществлялось под действием магнитного поля, создаваемого постоянными магнитами 16 с силой создаваемого магнитного поля на поверхности до 5000 G. Обработка материала осуществлялась с помощью системы гальванометрических сканаторов 17. Использование магнитов позволяло удалять частицы из области воздействия 18. На поверхность подложек из кварцевого стекла наночастицы осаждались в характерные нитевидные структуры, как это видно из полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображений (рис. 2). Зафиксировано формирование подобных структур как из наночастиц чистого железа (рис. 2, *a*), так и из наночастиц в фазе магнетита (рис. 2, *b*). Частицы, образующие данные нитевидные структуры, слабо агломерированы, при отсутствии внешнего магнитного поля в жидких средах эффективно образуют коллоидные системы при

воздействии ультразвуковых колебаний. Определение фазового состава полученных частиц осуществлялось с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker).

В результате проведенных исследований установлено, что получение наночастиц на основе железа, обладающих магнитным моментом, возможно как в среде аргона (чистое железо), так и в смеси с содержанием кислорода от 35% (в фазе магнетита). Сбор полученных наночастиц на основе железа возможен только в магнитном поле, сбор наночастиц на основе магнетита возможен под действием электростатического и магнитного поля.

Финансирование работы

Исследование процессов формирования наночастиц выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10348. Подготовка и анализ образцов осуществлены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZUN-2020-0013).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.А. Самохин, УФН, **187** (2), 159 (2017). DOI: 10.3367/UFN.2016.09.037974 [A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Samokhin, Phys. Usp., **60** (2), 149 (2017). DOI: 10.3367/UFN.2016.09.037974].
- [2] M.V. Shugaev, C. Wu, O. Armbruster, A. Naghilou, N. Brouwer, D.S. Ivanov, T.J.-Y. Derrien, N.M. Bulgakova, W. Kautek, B. Rethfeld, L.V. Zhigilei, MRS Bull., **41** (12), 960 (2016). DOI: 10.1557/mrs.2016.274

- [3] Н.А. Иногамов, Ю.В. Петров, В.А. Хохлов, В.В. Жаховский, ТВТ, **58** (4), 689 (2020). DOI: 10.31857/S0040364420040043 [N.A. Inogamov, Y.V. Petrov, V.A. Khokhlov, V.V. Zhakhovskii, High Temp., **58** (4), 632 (2020). DOI: 10.1134/S0018151X20040045].
- [4] X. Wang, H. Yu, P. Li, Y. Zhang, Y. Wen, Y. Qiu, Z. Liu, Y. Li, L. Liu, Opt. Laser Technol., **135**, 106687 (2021). DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106687
- [5] B. Guo, J. Sun, Y. Hua, N. Zhan, J. Jia, K. Chu, Nanomanuf. Metrol., **3** (1), 26 (2020). DOI: 10.1007/s41871-020-00056-5
- [6] A.S. Chernikov, G.I. Tselikov, M.Yu. Gubin, A.V. Shesterikov, K.S. Khorkov, A.V. Syuy, G.A. Ermolaev, I.S. Kazantsev, R.I. Romanov, A.M. Markeev, A.A. Popov, G.V. Tikhonovskii, O.O. Kapitanova, D.A. Kochuev, A.Yu. Leksin, D.I. Tselikov, A.V. Arsenin, A.V. Kabashin, V.S. Volkov, A.V. Prokhorov, J. Mater. Chem. C, **11** (10), 3493 (2023). DOI: 10.1039/D2TC05235K
- [7] K.S. Khorkov, D.A. Kochuev, V.A. Ilin, R.V. Chkalov, V.G. Prokoshev, J. Phys.: Conf. Ser., **1400** (5), 055027 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055027
- [8] A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.A. Voznesenskaya, A.V. Egorova, K.S. Khorkov, J. Phys.: Conf. Ser., **2077** (1), 012002 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2077/1/012002
- [9] M.F. Becker, J.W. Keto, D. Kovar, *Method for producing nanoparticles and nanostructured films*, patent US0287308A1 (Washington, DC, 2005).
- [10] S. Reich, P. Schönfeld, P. Wagener, A. Letzel, S. Ibrahimkutty, B. Gökce, S. Barcikowski, A. Menzel, T. dos Santos Rolo, A. Plech, J. Coll. Interface Sci., **489**, 106 (2016). DOI: 10.1016/j.jcis.2016.08.030
- [11] A. Letzel, M. Santoro, J. Frohleiks, A.R. Ziefuß, S. Reich, A. Plech, E. Fazio, F. Neri, S. Barcikowski, B. Gökce, Appl. Surf. Sci., **473**, 828 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.025
- [12] M. Razaghianpour, M. Hantehzadeh, A.H. Sari, E. Darabi, Opt. Quantum Electron., **54** (10), 610 (2022). DOI: 10.1007/s11082-022-03964-6
- [13] M. Razaghianpour, M. Hantehzadeh, E. Darabi, Microscopy Res. Tech., **84** (12), 3171 (2021). DOI: 10.1002/jemt.23875
- [14] J. Xiao, P. Liu, C.X. Wang, G.W. Yang, Prog. Mater. Sci., **87**, 140 (2017). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.02.004
- [15] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. Ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, Nanotechnol. Sci. Appl., **19** (9), 49 (2016). DOI: 10.2147/NSA.S99986
- [16] W. Ling, M. Wang, C. Xiong, D. Xie, Q. Chen, X. Chu, X. Qiu, Y. Li, X. Xiao, J. Mater. Res., **34** (11), 1828 (2019). DOI: 10.1557/jmr.2019.129
- [17] D. Zhang, W. Choi, Y. Oshima, U. Wiedwald, S.H. Cho, H.P. Lin, Y. Ito, K. Sugioka, Nanomaterials, **8** (8), 631 (2018). DOI: 10.3390/nano8080631
- [18] S.O. Aisida, P.A. Akpa, I. Ahmad, T.-K. Zhao, M. Maaza, F.I. Ezema, Eur. Polym. J., **122**, 109371 (2020). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109371
- [19] U.E. Kurilova, A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, L.S. Volkova, A.A. Voznesenskaya, R.V. Chkalov, D.V. Abramov, A.V. Kazak, I.A. Suetina, M.V. Mezentseva, L.I. Russu, A.Yu. Gerasimenko, K.S. Khorkov, J. Biomed. Photon. Eng., **9** (2), 020301 (2023). DOI: 10.18287/JBPE23.09.020301
- [20] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun, Adv. Mater., **22** (25), 2729 (2010). DOI: 10.1002/adma.201000260