

## Оптические свойства и фоторазогрев водных суспензий нанокompозитных частиц на основе кремния с осажденным золотом

© А.В. Корнилова<sup>1,2</sup>, С.Б. Икрамова<sup>3</sup>, Д.У. Мусаева<sup>4</sup>, А.В. Сюй<sup>5</sup>, В.Ю. Тимошенко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>4</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

<sup>5</sup> Московский физико-технический институт, центр фотоники и двумерных материалов, 141700 Долгопрудный, Россия

e-mail: shargenga@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 20.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Исследованы оптические свойства нанокompозитных частиц, состоящих из кремниевых ядер с размерами порядка 100 нм с осажденными на их поверхности золотыми наночастицами меньших размеров. Наблюдается рост поглощения света в ближней инфракрасной области спектра для полученных наночастиц по сравнению с таковым для наночастиц чистого кремния или золота. Эксперименты по измерению температуры водных суспензий показали значительно более высокие скорости фоторазогрева нанокompозитных частиц при облучении лазерным излучением с длиной волны 810 нм по сравнению со случаем наночастиц чистого кремния. Расчеты распределения электрического поля показали многократный рост его напряженности вблизи нанокompозитных частиц при облучении светом в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах, а также позволили найти вклады рассеяния и поглощения в спектры экстинкции суспензий наночастиц. Наблюдаемый усиленный фоторазогрев нанокompозитных частиц может быть использован для применения в антибактериальной обработке и гипертермии рака.

**Ключевые слова:** нанопотоника, плазмоника, наночастицы, фотогипертермия, кремний, золото.

DOI: 10.21883/OS.2022.04.52275.62-21

### Введение

В настоящее время хорошо исследованы оптические свойства изолированных полупроводниковых и металлических наночастиц (НЧ), проявляющих соответственно квантовый размерный эффект для носителей заряда и локализованный плазмонный резонанс [1,2]. Так, известно, что НЧ золота имеют локализованный плазмонный резонанс в спектрах поглощения и рассеяния света, положение и форма которого зависят от формы НЧ и показателя преломления окружающей их среды. В то же время для широко используемых коллоидных растворов золотых НЧ такой резонанс обычно соответствует зеленой области спектра, что не всегда удобно для биофотонных применений ввиду сильного рассеяния и поглощения света данного диапазона. Для смещения пика плазмонного резонанса в инфракрасную (ИК) область можно использовать НЧ сложной формы или их агрегаты, что, однако, технически сложно и зачастую сопровождается увеличением нежелательной нагрузки на биосистему. Другой метод смещения резонанса — осаждение НЧ на подложки или другие НЧ с большим

показателем преломления [3]. В качестве последних можно использовать НЧ кремния.

Возможным биофотонным применением нанокompозитных частиц может быть использование их как эффективных поглотителей световой энергии в биомедицинском методе фотогипертермии, заключающемся в увеличении температуры биообъекта выше 41–42 °С на определенный промежуток времени [4]. Недавно нами было установлено, что с помощью НЧ золота, иммобилизованных на поверхность галлуазитных нанотрубок, возможен локальный фоторазогрев на длине волны локализованного плазмонного резонанса, что позволяет реализовать контролируемое уничтожение нежелательных клеток [5].

Представляет интерес исследовать иммобилизованные плазмонные НЧ на поверхности компактного носителя, например полупроводниковой НЧ кремния, а также изучить возможность дополнительного усиления локальных электрических полей и эффективности поглощения света в области связанных плазмонных и диэлектрических резонансов в нанокompозитных частицах кремний/золото. Для решения данной задачи на поверх-

ность сферических кремниевых НЧ были осаждены НЧ золота и исследованы оптические и фототермические свойства водного раствора полученного нанокompозита.

## Методика эксперимента

Использовались кремниевые (Si) НЧ, полученные радиочастотным разложением силана (ACS Materials, США) со средним диаметром порядка 100 nm. Осаждение золотых (Au) НЧ проводилось по методике из работы [6] путем выдержки кремниевых НЧ в водном растворе  $\text{HAuCl}_4$  (0.4 mM)/HF (5 M) в течение 10 s, что давало средний размер НЧ Au около 20 nm. Полученный нанокompозит промывали несколько раз деионизированной водой и обрабатывали ультразвуком в течение 5 min, затем центрифугировали в течение 10 min при центробежном ускорении  $10^4 g$ .

Концентрации элементов (Si и Au) в полученных образцах нанокompозитных частиц на основе кремния с осажденными НЧ золота (далее — НЧ Si/Au) определялась методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДР-02 „Радан“ для высушенных на воздухе суспензий НЧ Si/Au. Размеры исходных НЧ Si измерялись с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Морфология и химический состав полученных нанокompозитных частиц, осажденных из раствора на оптически полированные пластины германия, исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДА) Oxford Instruments. Для сравнения также исследовались коллоидные растворы Au НЧ, полученные методом лазерной абляции твердотельных мишеней из золота чистотой 99.9% [7]. Спектры экстинкции водных суспензий НЧ Si/Au и чистых Si и Au измерялись на спектрофотометре UV-Vis 752P в диапазоне 300–1000 nm со спектральным разрешением 0.5 nm.

Нагрев водных суспензий исследуемых НЧ под действием лазерного излучения исследовался с помощью тепловизионной камеры Flir C3, имеющей точность  $0.01^\circ\text{C}$  и частоту измерений 15 Hz в диапазоне температур от  $+5$  до  $+50^\circ\text{C}$ . Водные растворы кремниевых НЧ и нанокompозитных частиц на основе кремния с золотом помещали в пластиковые кюветы объемом по 0.3 ml. Концентрации растворов составляли 1.8 g/l, начальная температура —  $20^\circ\text{C}$ . При облучении использовались непрерывные полупроводниковые лазеры с длинами волн 532, 667 и 800 nm и мощностью порядка 200 mW при диаметрах пучка 2 mm.

## Моделирование оптических свойств

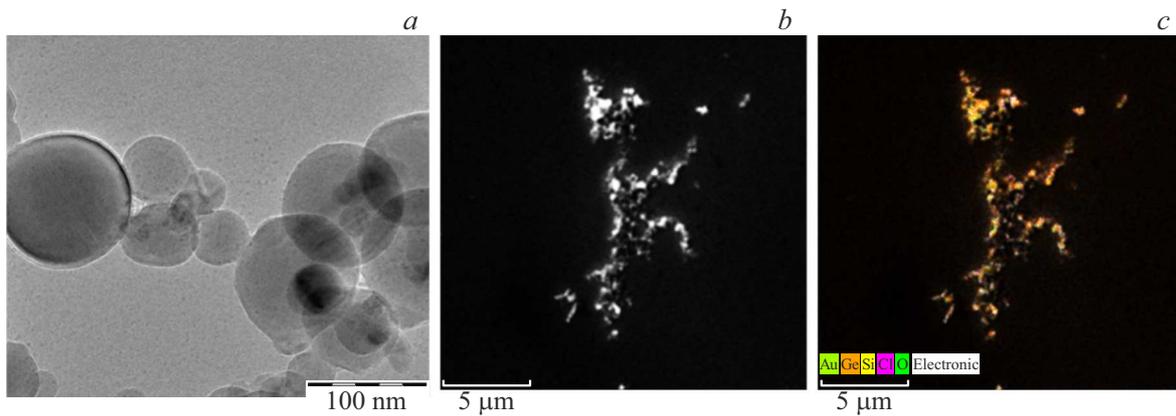
Расчеты оптических свойств и пространственного распределения локальных электрических полей проводилось для НЧ, состоящей из кремниевого ядра диамет-

ром 100–150 nm с осажденными на его поверхности золотыми НЧ диаметрами 10–20 nm, с использованием программного обеспечения Lumerical Finite Difference IDE (ANSYS, Inc.). Дисперсионные зависимости для показателей преломления воды и кремния были взяты из базы данных Palik, показатели золота — из базы данных CRC для диапазона длин волн от 300 до 1000 nm. Предполагалось, что золотые НЧ случайным образом распределены по внешней поверхности кремниевой НЧ. Задавался источник рассеянного света с амплитудой 1 V/m и длительностью импульса 10 fs. Расчеты сечений рассеяния и поглощения производились, используя численные решения уравнения Максвелла для заданных граничных условий, методом сложения усредненных векторов Пойнтинга и нормировки на интенсивность источника. Также рассчитывалось пространственное распределение модуля напряженности электрического поля, нормированного на поле источника, при облучении светом с длинами волн, соответствующими длинам волн лазеров, использованных в эксперименте.

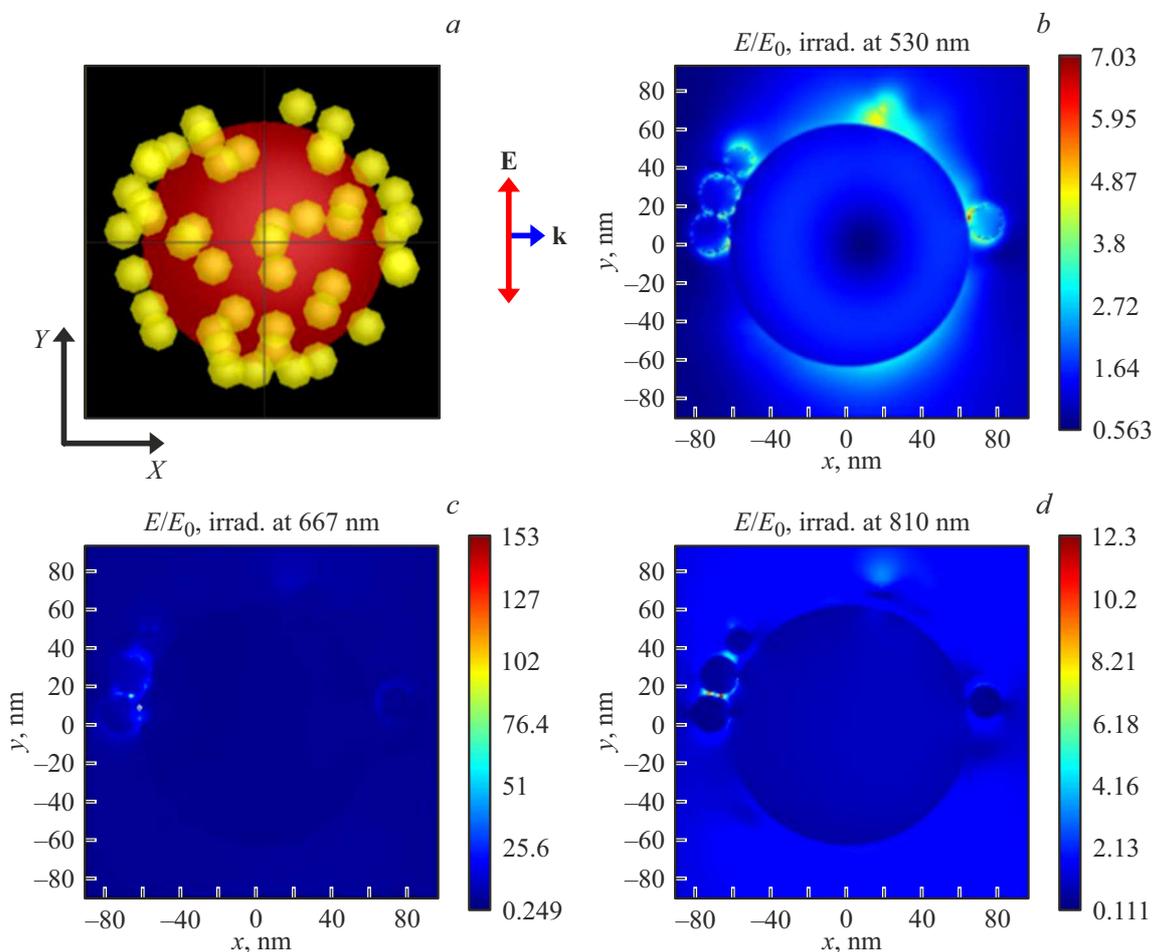
## Результаты и обсуждения

Рисунок 1, *a* демонстрирует ПЭМ-изображение исходных НЧ Si. Из анализа ПЭМ-изображений был определен средний диаметр НЧ, который составил  $125 \pm 25$  nm. На рис. 1, *b* показаны СЭМ-изображения полученных нанокompозитных частиц, на которых видны как отдельные НЧ с размерами порядка 100 nm, так и их агрегаты больших размеров. Исследование элементного состава НЧ методом ЭДА (рис. 1, *c*) позволило оценить их химический состав, который включал 50.2 at.% кремния, 49.4 at.% кислорода и 0.4 at.% золота. Близкие к указанным значениям процентные доли кремния и золота были также определены методом РФА для высушенных на воздухе макроскопических количеств суспензий НЧ.

Опираясь на данные ПЭМ и СЕМ, была построена модель исследуемой композитной НЧ, представляющей собой сферическое ядро диаметром 125 nm из кристаллического Si и массива случайно распределенных по его поверхности НЧ Au диаметром 20 nm с поверхностной плотностью порядка  $200 \mu\text{m}^{-2}$  (рис. 2, *a*). На рис. 2, *b–d* показаны рассчитанные распределения модуля напряженности электрического поля в сечении нанокompозитной частицы. Значения напряженности нормировались на величину поля источника. Рассматриваются картины электрического поля, образующиеся при воздействии на НЧ света с длинами волн, равными используемым в эксперименте. При облучении НЧ Si/Au светом с длиной волны 532 nm напряженность электрического поля между золотыми НЧ увеличивалась в 7 раз по сравнению с исходной (рис. 2, *b*), при 667 nm — в 153 раза (рис. 2, *c*), при 810 nm — в 12 раз (рис. 2, *d*). Полученные результаты можно объяснить тем, что длина волны 667 nm находится в области усиленного поглощения света, связанного с комбинацией эффектов



**Рис. 1.** (a) ПЭМ-изображение исходных НЧ Si; (b) СЭМ изображение композитных НЧ Si/Au и (c) соответствующая карта распределения элементов, полученная методом ЭДА.

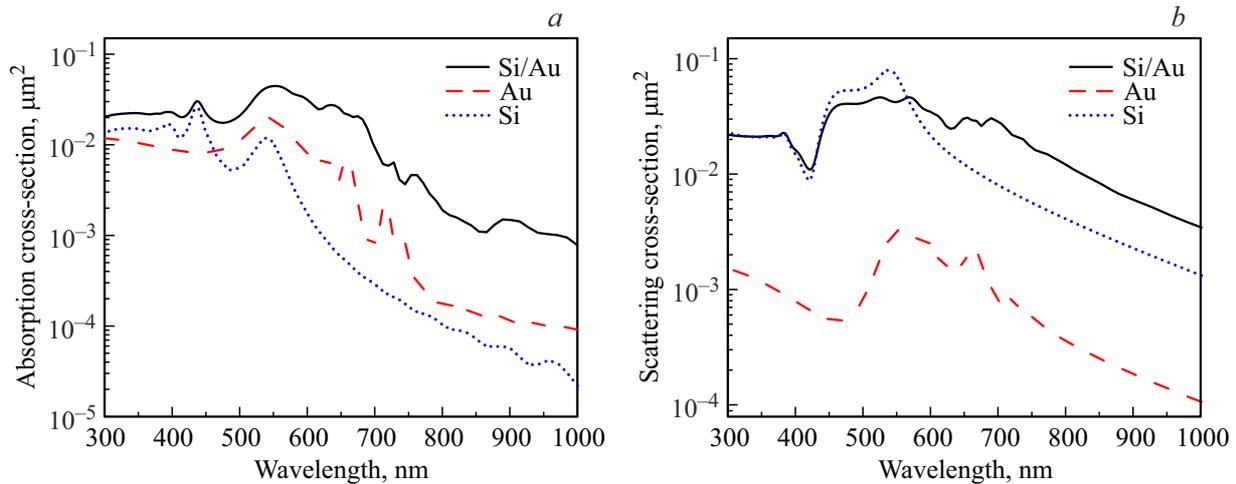


**Рис. 2.** (a) Модель кремниевой НЧ диаметром 125 nm со случайно осажденными НЧ золота 20 nm и (b, c, d) поперечные сечения распределений напряженности электрического поля, нормированной на исходное значение, при освещении светом с длинами волн 530 (b), 667 (c) и 810 nm (d). Направления электрического поля и волнового вектора показаны синими и красными стрелками.

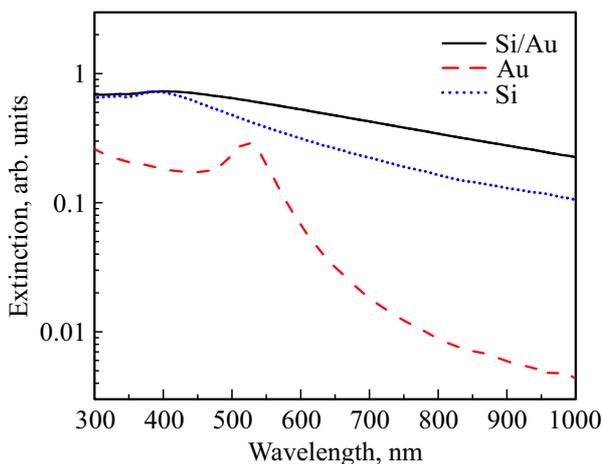
локализованного плазмонного резонанса в НЧ Au и резонанса Ми в НЧ Si [1].

Рисунок 3 демонстрирует результаты расчетов сечений поглощения (рис. 3, a) и рассеяния (рис. 3, b)

нанокomпозитной частицы Si/Au в воде, а также НЧ Si и ансамбля НЧ Au с теми же параметрами и пространственным расположением. Сложная структура резонансов в спектре последних связана с взаимным



**Рис. 3.** Расчетные спектры (а) сечений поглощения и (б) рассеяния для нанокompозитной частицы, состоящей из кремниевого ядра 125 nm с осажденными на его поверхности НЧ золота 20 nm (сплошная линия — Si/Au) и спектры такого же количества НЧ золота (штриховая линия — Au) и отдельной НЧ кремния (пунктирная линия — Si) в воде.



**Рис. 4.** Спектры экстинкции водных растворов НЧ кремния с золотом (сплошная линия — Si/Au), золота (штриховая линия — Au) и кремния (пунктирная линия — Si).

наложением рассеянных полей НЧ Au из-за их близкого расположения друг к другу. Для нанокompозитной частицы Si/Au наблюдается также дополнительное усиление сечений поглощения и рассеяния в спектральной области наложения плазмонного резонанса золота и резонанса Ми кремниевой НЧ. При этом для НЧ Si/Au и сечение поглощения, и сечение рассеяния в ближней ИК области увеличились более чем на порядок по сравнению со значениями для НЧ чистого Si и ансамбля НЧ Au.

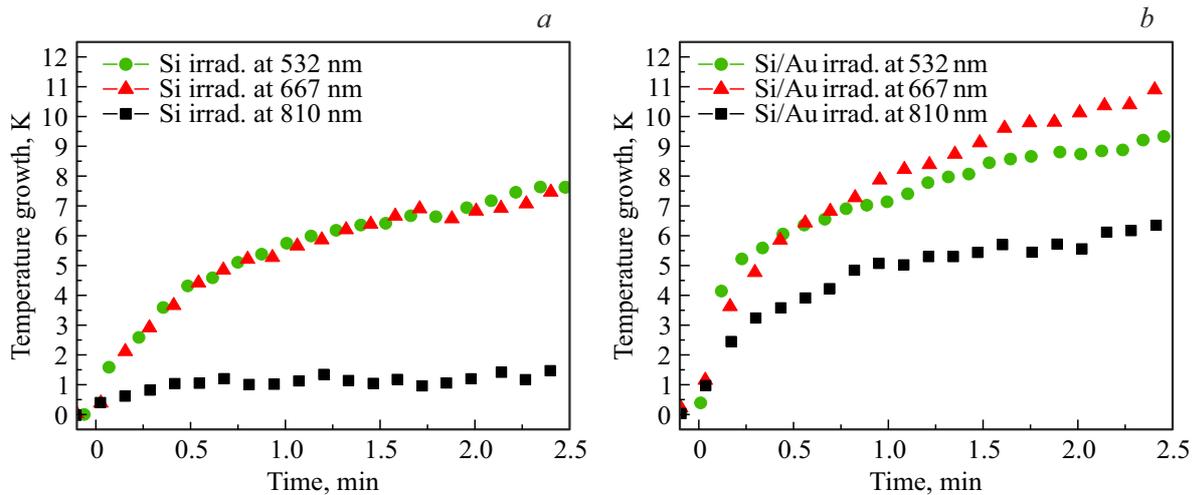
На рис. 4 представлены экспериментально измеренные спектры экстинкции водных растворов НЧ Si/Au и суспензий НЧ чистого Si и Au. На спектрах последних отчетливо выражен пик на длине волны 520 nm, соответствующий локализованному плазмону в золотых НЧ [2].

Для раствора кремниевых НЧ наблюдается обычное снижение степени поглощения в длинноволновой части спектра, в то время как для образца с НЧ Si/Au виден рост коэффициента экстинкции в ближней ИК области более чем в 2 раза.

На рис. 5 представлены измеренные зависимости роста температуры для водных суспензий исходных НЧ Si (рис. 5, а) и композитных НЧ Si/Au (рис. 5, б) от времени лазерного облучения. Скорость нагрева водных суспензий НЧ Si при освещении зеленым (532 nm) и красным (667 nm) лазерами составляла 8 K/min на начальном этапе, в то время как при облучении лазером с длиной волны 810 nm скорость нагрева была не более 1 K/min. Для НЧ Si с золотыми НЧ величина нагрева суспензий повысилась в соответствии с увеличением сечения поглощения частиц (рис. 3, а). Скорость нагрева образца Si/Au под воздействием лазеров с длинами волн 532 и 667 nm в начальный момент составила 12 K/min, при облучении светом с длиной волны 810 nm — 7 K/min. Полученные данные подтверждают, что водные суспензии НЧ Si/Au обладают значительно большей эффективностью поглощения света, особенно в ближней ИК области спектра, что хорошо соответствует как результатам расчетов (рис. 3), так и эксперимента (рис. 4).

## Заключение

Таким образом, в работе были получены и исследованы композитные НЧ, представляющие собой НЧ кремния с размерами порядка 100 nm с осажденными на их поверхность НЧ золота меньших размеров. Экспериментально и теоретически обнаружено значительное увеличение поглощения и рассеяния в водных суспензиях композитных НЧ Si/Au по сравнению с аналогичным количеством НЧ чистого кремния или золота. Получен-



**Рис. 5.** (а) Зависимости от времени изменения температуры водных суспензий кремниевых НЧ и (б) нанокomпозитных НЧ Si/Au при лазерном облучении с длиной волны 532 nm (зеленые кружки), 667 nm (красные треугольники) и 810 nm (черные квадраты). Начальная температура 20°C, концентрации НЧ 1.8 г/л.

ные зависимости объясняются одновременным взаимодействием световой волны как с НЧ Si вблизи резонанса рассеяния Ми, так и с НЧ Au в области локализованного плазмонного резонанса, что приводит к возникновению комбинированных резонансов, наблюдаемых в спектрах экстинкции водных суспензий НЧ Si/Au. При этом, согласно выполненным расчетам, возникает резкое увеличение напряженности электрического поля вблизи НЧ Au при облучении светом с резонансной длиной волны. Рост сечения поглощения света проявляется также в более эффективном нагреве суспензии нанокomпозитных НЧ, особенно при лазерном облучении в ближней ИК области спектра. Полученные результаты перспективны для дальнейшего использования в фотогипертермии рака при облучении в окне прозрачности биотканей.

### Благодарности

Авторы благодарны С.И. Кудряшову за полезные обсуждения, а также А.Е. Рупасову и С.Н. Шельгиной за помощь в проведении экспериментов. Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета „Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.Ф. Баранов, С.Ю. Кручинин. *Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек* (Наука, СПб, 2011).

[2] A. Trügler. *Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Basic Principles and Simulation* (Springer Ser. Mat. Sci., 2016).  
 [3] N. Sardana, V. Talalaev, F. Heyroth, G. Schmidt, Ch. Bohley, A. Sprafke, J. Schilling. *Opt. Express*, **24**, 254–261 (2016).  
 [4] M. Mallory, E. Gogineni, G. Jones, L. Greerd, C. Simone. *Crit. Rev. Oncol./Hematol.*, **97**, 56–64 (2016).  
 [5] A.V. Kornilova, G.A. Kuralbayeva, A.V. Stavitskaya, M.V. Gorbachevskii, O.V. Karpukhina, I.V. Lysenko, V.V. Pryadun, A.A. Novikov, A.N. Vasiliev, V.Yu. Timoshenko. *Appl. Surf. Sci.*, **566**, 150671 (2021).  
 [6] S. Amdouni et al. *Mat. Sci. Semicond. Proc.*, **75**, 206–213 (2018).  
 [7] A.V. Kabashin, M. Meunier. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7941–7943 (2003).