

Фемтосекундный лазерный синтез гибридных магнитных наночастиц на основе железа и золота с фототермическим откликом

© А.С. Черников¹, Д.А. Кочуев¹, М.А. Дзус¹, А.А. Вознесенская¹, У.Е. Курилова^{1,2,3}, Р.В. Чкалов¹, А.В. Казак^{1,4}, А.Ю. Герасименко^{2,3}, К.С. Хорьков^{1,¶}

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

² Национальный исследовательский университет электронных технологий МИЭТ, Зеленоград, Россия

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

⁴ Московский политехнический университет, Москва, Россия

¶ E-mail: khorkov@vlsu.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты фемтосекундного лазерного синтеза гибридных наночастиц на основе железа и золота в деионизованной воде. Средний размер полученных гибридных наночастиц составил порядка 60 nm с наночастицами золота на поверхности размером не более 10 nm. Приведены результаты сканирующей электронной микроскопии полученных наночастиц, кривые оптической плотности и зависимости фототермической активности растворов при облучении непрерывным лазерным излучением на 805 nm.

Ключевые слова: лазерная абляция, синтез наночастиц железа, магнитные наночастицы, гибридные наночастицы, лазеры ультракороткой длительности.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59597.6290PA

1. Введение

В настоящее время большой интерес представляют гибридные наночастицы (НЧ), обладающие магнитными и плазмонными свойствами [1]. Основными методами синтеза гибридных магнитно-плазмонных наноматериалов являются химические методы. Синтезированные таким образом НЧ могут иметь разнообразную форму и структуру, например, структура типа ядро-оболочка, ядро-спутники, „двуликие“ НЧ; особенности конфигурации НЧ, в свою очередь, оказывают существенное влияние на магнитные и оптические свойства [2]. Сочетание магнитных и плазмонных свойств позволяет рассматривать такие НЧ, как мультифункциональные материалы, которые могут быть использованы в различных областях биомедицины [2,3], применяться для магнитной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния [4]. Распространенной альтернативой для синтеза НЧ являются методы фемтосекундной лазерной абляции и фрагментации в жидкой среде [5,6], позволяющие получать в том числе магнитные и фотосенсибилизированные НЧ, а также их гибридные формы химически простым и чистым способом [7–9]. При этом, изменяя среду и условия проведения эксперимента, возможно контролировать структуру и свойства НЧ.

2. Эксперимент

Эксперименты по синтезу наноматериалов проводились на фемтосекундной лазерной системе Yb:KGW (Avesta Ltd.), генерирующей на длине волны 1030 nm импульсы длительностью 280 fs с частотой повторения 10 kHz. В качестве образцов использовались объемные мишени из чистого железа ($6 \times 10 \times 3$ mm, 99.99%) и золота ($8 \times 13 \times 0.7$ mm, 99.99%). Синтез происходил в несколько этапов. Для осуществления синтеза НЧ золота мишень располагалась в кювете, наполненной 10 ml приготовленного 1-mmol раствора NaCl. Сканирование лазерным лучом по поверхности мишени осуществлялось с помощью гальваносканера с энергией в импульсе $30 \mu\text{J}$ (плотность потока энергии 3.055 J/cm^2), продолжительность процесса 50 min. Перемешивание раствора в процессе синтеза осуществлялось с помощью магнитной мешалки и якоря, концентрация полученного коллоидного раствора составляла 0.125 mg/ml. Измерение оптической плотности растворов проводилось в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 mm в диапазоне измерения от 400 до 1000 nm с помощью спектрофотометра СФ-2000, спектральное разрешение 1 nm.

Для отбора частиц требуемого размера применяли центрифугирование полученных коллоидных растворов золотых НЧ при относительной центробежной силе 9660 в течение 15 min. По завершении процесса производился отбор надосадочной жидкости, которая ис-

пользовалась в дальнейших экспериментах, с итоговой концентрацией порядка 0.055 mg/ml.

Для синтеза гибридных наноматериалов лазерная абляция железной мишени осуществлялась непосредственно в коллоидном растворе золотых НЧ, полученных в 1-ммоль растворе NaCl после этапа центрифугирования. Продолжительность процесса составляла 15 min с энергией в импульсе $50 \mu\text{J}$ (плотность потока энергии 5.092 J/cm^2). Перемешивание в процессе абляции не осуществлялось. Разделение на магнитные и немагнитные НЧ осуществлялось методом магнитной сепарации с использованием постоянного магнита с максимальным магнитным полем в 5000 G. Спустя 5 min производился отбор надосадочной жидкости, а оставшиеся на дне НЧ ресуспендировали в 10 ml 1-ммоль раствора NaCl, процесс повторялся трижды.

3. Результаты

В случае абляции железной мишени в жидкой среде, не содержащей НЧ золота, синтезированные НЧ, далее отобранные с помощью магнитной сепарации, преимущественно являлись магнетитом (Fe_3O_4). Кривые оптической плотности растворов НЧ золота, НЧ магнетита, а также гибридных НЧ на основе железа и золота представлены на рис. 1, где на вставках представлены фотографии этих растворов (концентрация указана на рисунке).

В случае гибридных НЧ на основе железа и золота (концентрация $\sim 0.06 \text{ mg/ml}$) наблюдается красное смещение положения плазмонного резонанса и его уширение по сравнению с кривой оптической плотности магнитных НЧ, полученных в результате лазерной абляции железа в деионизованной воде. За счет конфигурационных эффектов, связанных с поверхностными плазмонными резонансами, в системе Au–Fe наблюдается усиление оптической активности оксида железа и, тем самым, увеличение оптической плотности раствора гибридных НЧ в видимой и инфракрасной области спектра в сравнении с раствором НЧ магнетита с концентрацией $\sim 0.0425 \text{ mg/ml}$ [10–12].

Морфология синтезированных НЧ была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа FEI Helios NanoLab 650; измерения проводились с ускоряющим напряжением электронного пучка 5 kV. СЭМ-изображения НЧ золота, полученных методом лазерной абляции в деионизованной воде с содержанием 1 mmol NaCl после этапа центрифугирования, а также СЭМ-изображения гибридных НЧ на основе железа и золота, отобранных путем магнитной сепарации, представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно (на вставках представлены гистограммы распределения частиц по размерам).

Средний размер НЧ золота после этапа центрифугирования составляет $\sim 8 \text{ nm}$. Гибридные НЧ на основе железа и золота, которые были получены в результате

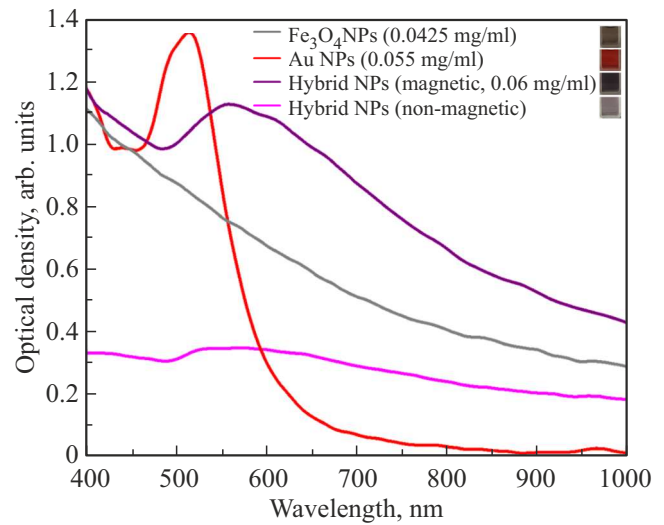


Рис. 1. Кривые оптической плотности растворов НЧ золота, НЧ магнетита, а также гибридных НЧ на основе железа и золота.

двухэтапного процесса лазерной абляции и последующей магнитной сепарации, представляют собой декорированные золотом НЧ оксида железа, обладающие магнитными и плазмонными свойствами. Средний размер гибридных НЧ составляет $\sim 60 \text{ nm}$, с присутствием НЧ золота (с характерным размером, не превышающим 10 nm), непосредственно на поверхности более крупных НЧ оксида железа, форма НЧ сферическая.

Для изучения фототермической активности синтезированных НЧ была собрана схема, включающая непрерывный лазер (длина волны 805 nm , максимальная мощность 0.75 W , лазерный пучок прямоугольной формы, с размерами $2 \cdot 6 \text{ mm}$), тепловизор, а также детектор и измеритель. Продолжительность облучения составляла 10 min , с последующим охлаждением в течение 10 min . Измерения проводились каждые 10 s . Измерение температуры образца при облучении осуществлялось с помощью тепловизора, также фиксировались показатели мощности ослабленного лазерного пучка. На рис. 3, *a* представлены кривые оптической плотности для двух типов коллоидных растворов НЧ (растворы магнитных НЧ оксида железа (зеленая и розовая кривая, концентрация 0.065 и 0.0425 mg/ml соответственно) и растворы гибридных НЧ на основе железа и золота (черная, красная и синяя кривая, концентрация 0.06 , 0.04 и 0.03 mg/ml соответственно). Графики зависимости изменения температуры от времени облучения на рис. 3, *b*, где синей кривой обозначен график зависимости изменения температуры от времени для 1-ммоль раствора NaCl.

При облучении раствора гибридных НЧ на основе железа и золота с концентрацией 0.06 mg/ml температура увеличилась с 23 до 35.2°C (повышение на 12.2°C), в случае концентрация 0.04 и 0.03 mg/ml , изменение температуры составило 10.6 и 7.9°C соответственно. Облучение растворов НЧ магнетита с концентрацией 0.0425

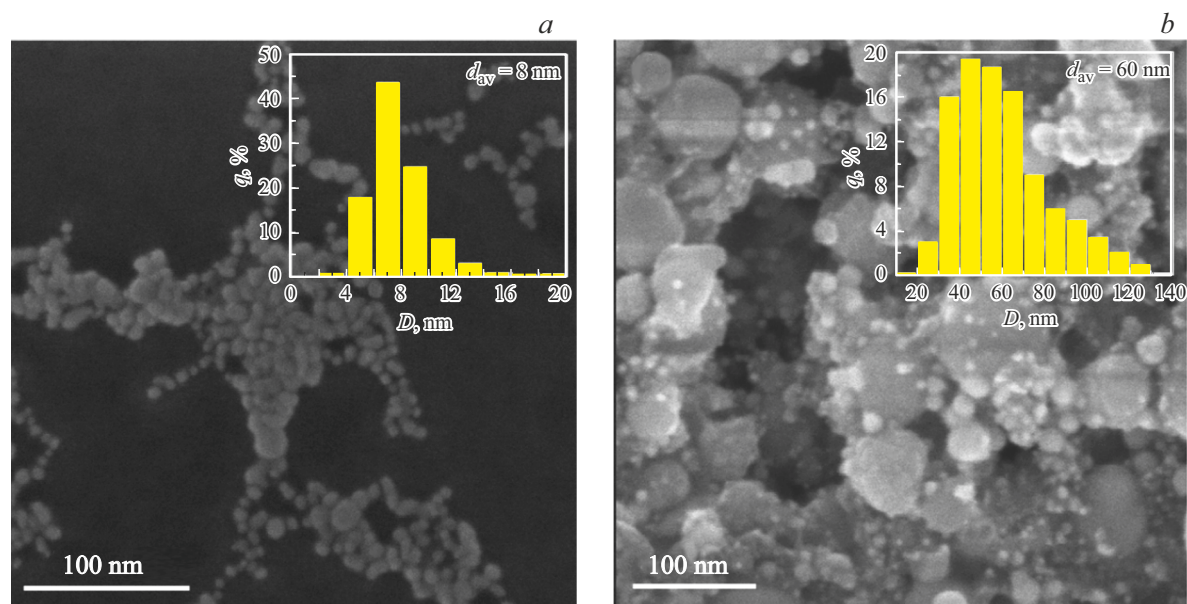


Рис. 2. СЭМ-изображения: а) НЧ золота; б) гибридных НЧ на основе железа и золота, отобранных путем магнитной сепарации.

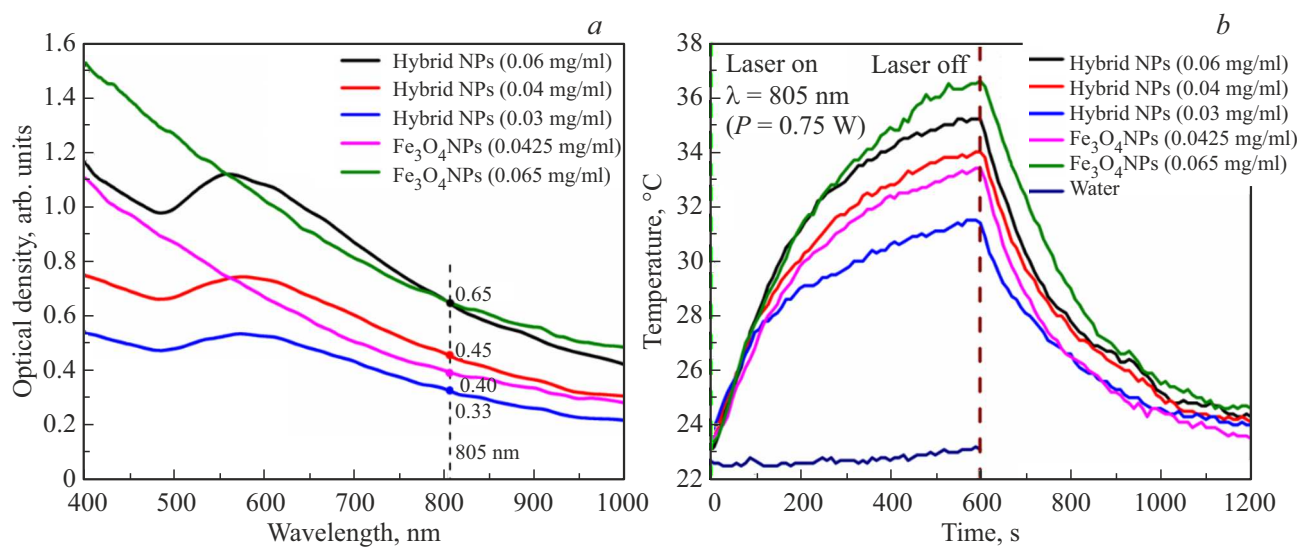


Рис. 3. а) Кривые оптической плотности растворов различной концентрации НЧ магнетита и гибридных НЧ на основе железа и золота; б) графики зависимости изменения температуры от времени облучения.

и 0.065 mg/ml приводило к повышению температуры на 10 и 13.4°C соответственно. При одинаковых значениях оптической плотности (0.65) на длине волны 805 nm у раствора гибридных НЧ и раствора НЧ магнетита с концентрацией 0.065 mg/ml более высокое значение температуры было достигнуто во втором случае.

4. Заключение

В результате двухэтапного фемтосекундного лазерного синтеза были получены гибридные НЧ на основе железа и золота, представляющие собой декорирован-

ные золотом наночастицы оксида железа, обладающие магнитными и плазмонными свойствами. Используемый подход не требует химических реагентов, при этом обеспечивает хорошую воспроизводимость и высокую чистоту НЧ без присутствия лигандов. Преимуществом конфигурации полученных НЧ является обеспечение высокой удельной площади золота и возможность дальнейшей функционализации непокрытой поверхности ядра. Коллоидные растворы гибридных НЧ продемонстрировали высокий фототермический отклик, при этом в работе проведено сравнение с фототермической активностью растворов НЧ магнетита.

Финансирование работы

Исследование процессов лазерной абляции для формирования магнитных наночастиц и их характеристика для задач тераностики выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10348. Исследование процессов преобразования энергии и управления спектральными характеристиками наночастиц выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-12-20015.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.T. Nguyen, F. Mhammeri, S. Ammar. *Nanomater.* **8**, 3, 149 (2018). <https://doi.org/10.3390/nano8030149>
- [2] M. Miola, C. Multari, E. Vernè. *Mater.* **15**, 19, 7036 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15197036>
- [3] P. Das, P. Fatehbashar zad, M. Colombo, L. Fiandra, D. Prosperi. *Trends. biotechnol.* **37**, 9, 995 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.02.005>
- [4] C. Zhang, L. Huang, H. Pu, D.-W. Sun. *Trends. Food Sci. & Technol.* **113**, 366 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.007>
- [5] S. Besner, A.V. Kabashin, F.M. Winnik, M. Meunier. *Appl. Phys. A* **93**, 4, 955 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4773-y>
- [6] E. Fazio, B. Gökce, A. De Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C.G. Zanchi, P.M. Ossi, M. Dell'Aglio, L. D'Urso, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso, F. Neri. *Nanomater.* **10**, 11, 2317 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10112317>
- [7] D. Zhang, Z. Li, K. Sugioka. *J. Phys: Photonics* **3**, 4, 042002 (2021). <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ac0bfd>
- [8] A.A. Popov, Z. Swiatkowska-Warkocka, M. Marszalek, G. Tselikov, I.V. Zelepukin, A. Al-Kattan, S.M. Deyev, S.M. Klimentov, T.E. Itina, A.V. Kabashin. *Nanomater.* **12**, 4, 649 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12040649>
- [9] 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. Tikhonowski, 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). <https://doi.org/10.1039/D2TC05235K>
- [10] J. Canet-Ferrer, P. Albella, A. Ribera, J.V. Usagre, S.A. Maier. *Nanoscale Horiz.* **2**, 4, 205 (2017). <https://doi.org/10.1039/c6nh00225k>
- [11] M.Y. Gubin, M.G. Gladush, A.V. Prokhorov. *Opt. Spectrosc.* **126**, 1, 83 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0030400X19010065>
- [12] N.A. Mortensen, S. Raza, M. Wubs, T. Søndergaard, S.I. Bozhevolnyi. *Nature Commun.* **5**, 1, 3809 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms4809>

Редактор Толстякова