

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

© А.С. Черников<sup>1</sup>, Д.А. Кочуев<sup>1</sup>, М.А. Дзус<sup>1</sup>, А.А. Вознесенская<sup>1</sup>, У.Е. Курилова<sup>1,2,3</sup>,  
Р.В. Чкалов<sup>1</sup>, А.В. Казак<sup>1,4</sup>, А.Ю. Герасименко<sup>2,3</sup>, К.С. Хорьков<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет электронных технологий МИЭТ,  
Зеленоград, Россия

<sup>3</sup> Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> 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  $3.055 \text{ J/cm}^2$ ), 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  $5.092 \text{ J/cm}^2$ ). 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). 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, а 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

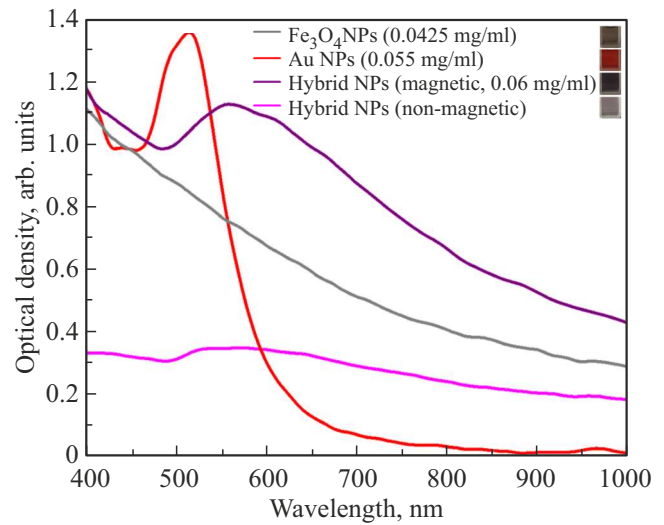


Рис. 1. Кривые оптической плотности растворов НЧ золота, НЧ магнетита, а также гибридных НЧ на основе железа и золота.

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  $10 \text{ nm}$ ), 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  $805 \text{ nm}$ , максимальная мощность  $0.75 \text{ W}$ , лазерный пучок прямоугольной формы, с размерами  $2 \cdot 6 \text{ mm}$ ), тепловизор, а также детектор и измеритель. Продолжительность облучения составляла  $10 \text{ min}$ , с последующим охлаждением в течение  $10 \text{ min}$ . Измерения проводились каждые  $10 \text{ s}$ . Измерение температуры образца при облучении осуществлялось с помощью тепловизора, также фиксировались показатели мощности ослабленного лазерного пучка. На рис. 3, а представлены кривые оптической плотности для двух типов коллоидных растворов НЧ (растворы магнитных НЧ оксида железа (зеленая и розовая кривая, концентрация  $0.065$  и  $0.0425 \text{ mg/ml}$  соответственно) и растворы гибридных НЧ на основе железа и золота (черная, красная и синяя кривая, концентрация  $0.06$ ,  $0.04$  и  $0.03 \text{ mg/ml}$  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  $0.06 \text{ mg/ml}$  температура увеличилась с  $23$  до  $35.2^\circ\text{C}$  (повышение на  $12.2^\circ\text{C}$ ), в случае концентрация  $0.04$  и  $0.03 \text{ mg/ml}$ , изменение температуры составило  $10.6$  и  $7.9^\circ\text{C}$  соответственно. Облучение растворов НЧ магнетита с концентрацией  $0.0425$

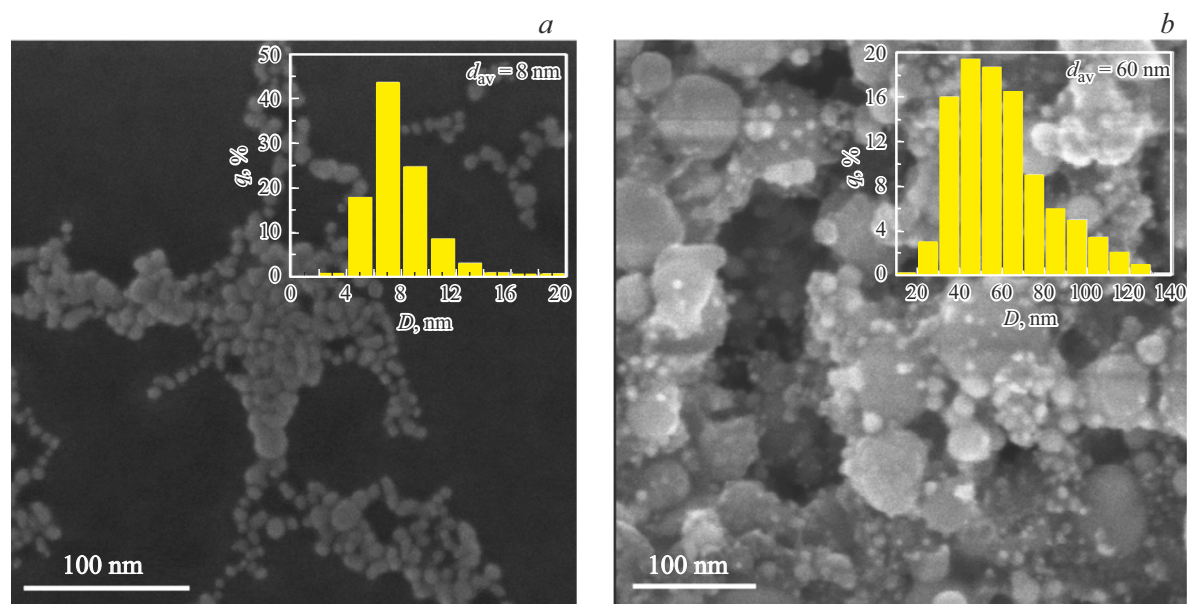


Рис. 2. СЭМ-изображения: *a*) НЧ золота; *b*) гибридных НЧ на основе железа и золота, отобранных путем магнитной сепарации.

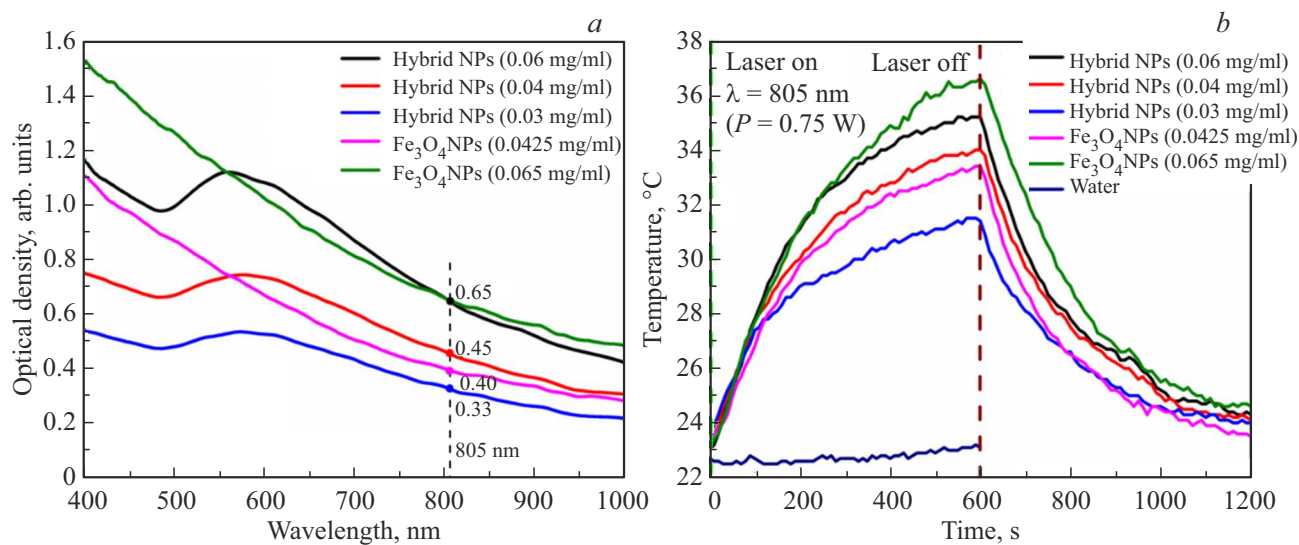


Рис. 3. *a*) Кривые оптической плотности растворов различной концентрации НЧ магнетита и гибридных НЧ на основе железа и золота; *b*) графики зависимости изменения температуры от времени облучения.

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. Fatehbasharзад, 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