

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ОТ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

И. В. Созаев¹, Г. В. Тихоновский¹, М. С. Савинов¹, А. А. Попов¹,
А. И. Пастухов¹, А. А. Лактионов¹, А. П. Канавин², И. Н. Завестовская^{2,3},
С. М. Климентов¹, А. В. Кабашин⁴

В данной работе исследуется зависимость размерных и оптических характеристик, а также производительность синтеза наночастиц (НЧ) нитрида циркония (ZrN) от параметров лазерной абляции. Показано, что изменение расстояния между фокусирующей линзой и поверхностью мишени позволяет контролировать средний размер и полуширину размерного распределения от (59 ± 35) нм до (29 ± 14) нм, а также спектрально смещать пик плазмонного резонанса от 638 нм до 680 нм. Дополнительно продемонстрирована возможность контроля размерных характеристик НЧ ZrN при изменении энергии лазерного излучения. Увеличение энергии лазерных импульсов от 10 до 100 мкДж позволяет варьировать размер НЧ от (27 ± 13) нм до (47 ± 30) нм. Полученные результаты формируют экспериментальную основу для создания лазерно-синтезированных НЧ ZrN с контролируемыми размерными и оптическими свойствами для применений в биомедицине.

Ключевые слова: нитрид циркония, наночастицы, лазерная абляция в жидкости, размер, оптические свойства.

¹ Инженерно-физический институт биомедицины НИЯУ «МИФИ», 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31; e-mail: ivsozaev@mephi.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

⁴ LP3, Aix Marseille University, CNRS, 13288 Marseille, France.

Введение. Уникальные оптические, механические и термические свойства наноматериалов на основе нитридов IV группы переходных металлов (TiN, ZrN, HfN) открывают принципиально новые перспективы для развития терастики [1]. Выраженное оптическое поглощение в окне прозрачности биотканей (650–950 нм) обуславливает высокий потенциал подобных НЧ для сенсбилизации фототермической терапии и фотоакустической визуализации [1–3]. Кроме того, относительно низкая работа выхода и каталитическая активность ZrN делают этот материал перспективным для использования в лучевой и протонной терапии [4, 5].

Иным критическим свойством наноматериалов для биомедицинских применений выступают размерные характеристики. С одной стороны, НЧ с размерами в диапазоне 30–60 нм обладают наивысшей эффективностью клеточной интернализации [6]. С другой стороны, уменьшение размеров НЧ позволяет повысить длительность их циркуляции в кровотоке, а также обеспечить наилучшее накопление в целевой области. Именно поэтому возможность контроля размерных свойств НЧ является важной задачей, формирующей надёжный фундамент для будущих биомедицинских применений наноматериалов.

Среди различных методов синтеза НЧ лазерная абляция в жидкости является эффективным способом получения сверхчистых наноматериалов, обеспечивающим точный контроль над размером без необходимости использования сложных химических прекурсоров и процедур [7, 8]. Импульсная лазерная абляция в жидкости (ИЛАЖ) подразумевает удаление материала из твердой мишени посредством взаимодействия высокоэнергетических лазерных импульсов с поверхностью мишени. ИЛАЖ особенно важен для биомедицинских применений, поскольку позволяет свести к минимуму загрязнения НЧ при синтезе, что является критическим фактором при работе с материалами, предназначенными для использования в живых организмах [9–11].

В данной работе исследуется возможность контроля размерных и оптических свойств НЧ ZrN в зависимости от параметров синтеза при ИЛАЖ. В работе определена количественная зависимость полуширины размерного распределения, производительности, а также оптических свойств НЧ от параметров фокусировки. Также продемонстрирована дополнительная возможность контроля размерных характеристик НЧ ZrN при варьировании энергии лазерного излучения.

Материалы и методы. НЧ ZrN были синтезированы методом фемтосекундной (фс) ИЛАЖ. Для этого мишень ZrN (чистота 99.99%, Гирмет, Россия) фиксировалась вертикально в стеклянной кювете, заполненной 5 мл ацетонитрила, на расстоянии 3 мм от

стенки кюветы. Пучок диаметром 3 мм от Yb:KGW лазера TETA 20 (1030 нм, 250 фс, 10–100 мкДж, 100 кГц, Авеста, Россия) фокусировался плоскопольным объективом (F-theta) с фокусным расстоянием 100 мм на поверхности мишени ZrN через боковую стенку ячейки. Диаметр пучка на мишени составлял ≈ 50 мкм. Для повышения эффективности синтеза лазерный луч перемещался по поверхности мишени со скоростью 5 м/с при помощи гальванометрического сканера (LScan-10, Атеко-ТМ, Россия). Продолжительность процедуры синтеза составляла 3 минуты.

Размерные и морфологические свойства НЧ ZrN были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MAIA 3 (Tescan, Чешская Республика). Для построения размерного распределения СЭМ изображения обрабатывались в программе ImageJ. Спектры оптической экстинкции были измерены в спектральном диапазоне 330–1100 нм на спектрофотометре ML122 (SOL Instruments, Беларусь). Распределение гидродинамического размера измеряли с помощью автокорреляционного спектрометра (Zetasizer ZS, Malvern Instruments, Франция) методом динамического рассеяния света (ДРС).

Результаты и их обсуждение. В данной работе зависимость свойств наночастиц от положения линзы относительно поверхности мишени была определена оптическим методом и гравиметрическими измерениями массы высушенных НЧ. Были измерены спектры экстинкции коллоидных растворов НЧ ZrN, полученных на различном расстоянии от линзы до мишени (рис. 1(а)). Положение фокальной плоскости на поверхности мишени соответствует наивысшей экстинкции НЧ в области 330–350 нм, где наибольший вклад в экстинкцию вносят межзонные переходы в ZrN. При этом наблюдалось смещение пика плазмонного резонанса в диапазоне 638–680 нм при изменении относительной позиции линзы от -5 мм до $+3$ мм. Нулевая точка соответствовала положению максимальной эффективности лазерного синтеза. При расстоянии $+5$ мм происходила абляция поверхности стеклянной кюветы из-за чего данная точка была исключена из измерений. Концентрация наночастиц изменялась в зависимости от положения линзы относительно поверхности мишени. Кроме того, были проведены гравиметрические измерения производительности синтеза НЧ (рис. 1(б)). При этом показано, что смещение мишени от фокальной плоскости приводит к уменьшению производительности синтеза от 9.0 мг/час до 1.1 мг/час. В этих экспериментах энергия излучения составляла 20 мкДж, ширина пучка в перетяжке 50 мкм, частота повторения 100 кГц.

Изменение расстояния между линзой и мишенью также оказало влияние на размер (гидродинамический диаметр) полученных НЧ. Средний размер и полуширина размер-

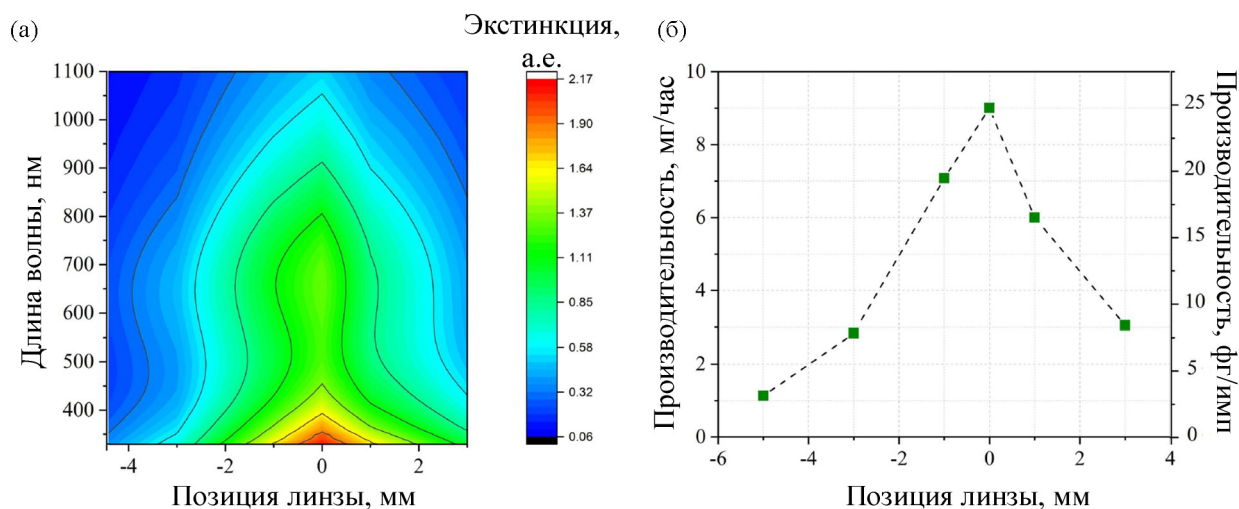


Рис. 1: (а) Зависимость спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ ZrN от положения линзы относительно поверхности мишени. (б) Производительность лазерного синтеза в зависимости от положения линзы относительно поверхности мишени. Положение максимальной эффективности лазерного синтеза соответствовало нулевой точке.

ного распределения уменьшалась по мере увеличения этого расстояния от $(59 \pm 35 \text{ нм})$ до $(29 \pm 14 \text{ нм})$ (рис. 2(а)). Такая зависимость размерных свойств синтезированных наночастиц может быть объяснена тем фактом, что сфокусированное лазерное излучение вызывает оптический пробой в жидкости перед мишенью, когда расстояние от линзы до мишени увеличивается сверх фокусного расстояния. Таким образом, часть лазерной энергии поглощается и рассеивается плазмой, образующейся при оптическом пробое. В результате меньшая доля энергии достигает поверхности мишени, что, как показано ниже, приводит к снижению размерного распределения образующихся НЧ.

При этом размерные характеристики НЧ ZrN также имели тенденцию к уменьшению при снижении энергии лазерных импульсов (рис. 2(б)). Изменение энергии излучения от 10 мкДж до 100 мкДж позволило контролировать средний размер и полуширину распределения от от $(27 \pm 13 \text{ нм})$ до $(47 \pm 30 \text{ нм})$, соответственно.

Дополнительно зависимость размерных характеристик получаемых НЧ от параметров фокусировки была изучена с использованием СЭМ-визуализации (рис. 3). Показано, что все синтезированные НЧ имеют морфологию, близкую к сферической. Полученные данные имеют схожую тенденцию с результатами ДРС измерений. Нитрид циркония проявляет близкую к металлической (полуметалл) структуре природу в УФ,

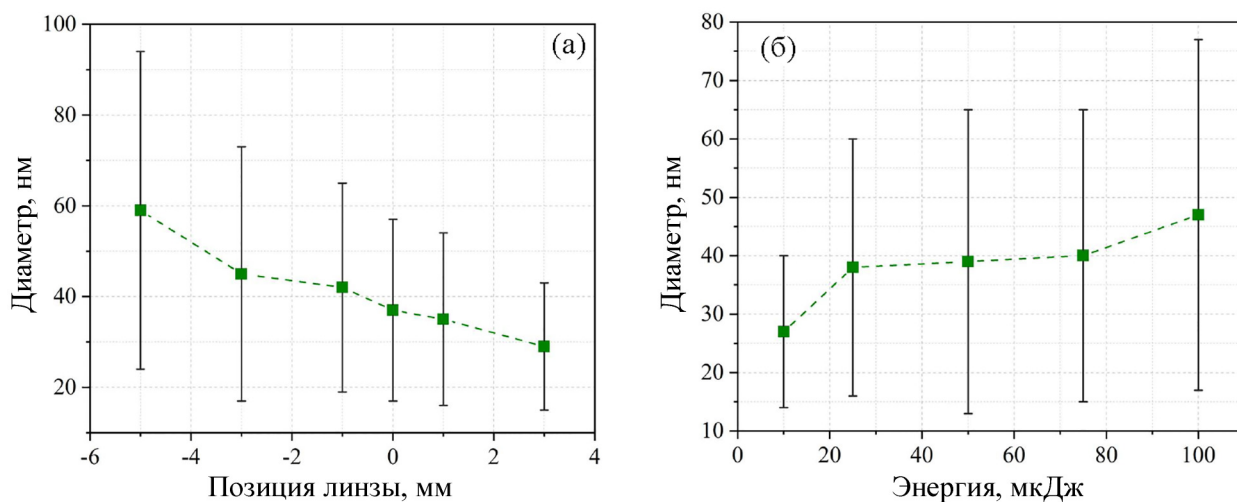


Рис. 2: (а) Зависимость среднего размера (зеленые квадраты) и полуширины распределения по размерам НЧ ZrN (вертикальные линии) от положения линзы относительно поверхности мишени. (б) Зависимость среднего размера и полуширины размерного распределения НЧ ZrN от энергии лазерных импульсов. Размерные данные получены с помощью ДРС. Положение максимальной эффективности лазерного синтеза соответствовало нулевой точке.

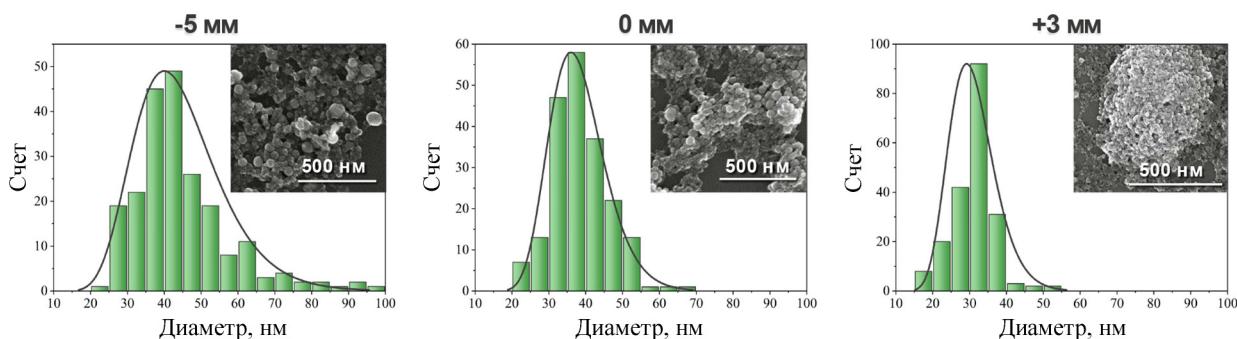


Рис. 3: Размерное распределение и СЭМ изображения НЧ ZrN для различных расстояний от фокусирующей линзы до поверхности мишени.

видимом и ближнем ИК-диапазоне, что обуславливает наличие плазмонного резонанса у получаемых НЧ [12]. В текущей работе сдвиг пика плазмонного резонанса обуславливается изменением размерного распределения исследуемых НЧ (смещение среднего размера и изменение полуширины).

Редиспергирование НЧ из органических растворителей в водную среду способно лишь незначительно повлиять на их коллоидную стабильность, в то время как заме-

на жидкой среды на биологически-релевантную систему (напр., фосфатно-солевой буферный раствор) зачастую приводит к резкому снижению коллоидной стабильности и агрегации из-за высокой ионной силы подобных растворов. Кроме того, длительная инкубация НЧ из неинертных материалов в подобных растворах способна привести к частичной оксидации наноматериалов. Однако поверхностная модификация НЧ с помощью биосовместимых полимерных соединений (напр., полиэтиленгликоль, полиакриловая кислотата и др.) обеспечивает повышенную коллоидную стабильность даже в биологически-релевантных средах за счёт сил стерического отталкивания, а также выступает в роли защитного инертного слоя от воздействия окружающей жидкости.

Заключение. В ходе исследования была определена зависимость размерных и оптических характеристик лазерно-синтезированных НЧ ZrN от параметров синтеза. Показано, что увеличение расстояния от фокусирующей линзы до поверхности мишени позволяет уменьшать средний размер от 59 нм до 29 нм, при изменении полуширины размерного распределения от 35 нм до 14 нм, соответственно. Кроме того, при текущих условиях также наблюдается смещение пика плазмонного резонанса от 638 нм до 680 нм в область относительной прозрачности биотканей. При этом максимальная производительность при 20 мкДж и 100 кГц достигала 9.0 мг/час (25.0 фг/имп) и спадала при удалении от неё до 1.1 мг/час (3.1 фг/имп). Однако варьирование параметров фокусировки не оказывает влияния на морфологию получаемых НЧ. Все полученные наноматериалы демонстрировали морфологию, близкую к сферической. Изменение энергии лазерного излучения также позволяло контролировать размерные свойства НЧ ZrN. Уменьшение энергии от 100 мкДж до 10 мкДж обуславливало снижение среднего размера и полуширины размерного распределения от (47 ± 30) нм до (27 ± 13) нм). Полученные результаты формируют экспериментальную основу для создания сверхчистых лазерно-синтезированных НЧ ZrN с контролируруемыми размерными и оптическими свойствами для применений в биомедицине.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1347.

Авторы выражают благодарность за предоставление научной инфраструктуры для проведения исследований (грант FSWU-2023-0070).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. A. Karaballi, Y. Esfahani Monfared, M. Dasog, *Langmuir* **36**, 5058 (2020). DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b03975.

- [2] M. E. Maldonado, A. Das, A. S. L. Gomes, et al., *Opt. Lett.* **45**, 6695 (2020). DOI: 10.1364/OL.404304.
- [3] I. V. Zelepukin, A. A. Popov, V. O. Shipunova, et al., *Materials Science and Engineering C* **120**, (2021). DOI: 10.1016/j.msec.2020.111717.
- [4] S. Zwiehoff, J. Johny, C. Behrends, et al., *Small*. **18**, (2022). DOI: 10.1002/smll.202106383.
- [5] T. Ma, R. Jacobs, J. Booske, D. Morgan, *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 17400 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04289J.
- [6] N. Hoshyar, S. Gray, H. Han, G. Bao, *Nanomedicine* **11**, 673 (2016). DOI: 10.2217/nnm.16.5.
- [7] A. Fojtik, A. Henglein, *Berichte-Bunsengesellschaft Fur Physikalische Chemie* **97**, 252 (1993).
- [8] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 9111 (2000). DOI: 10.1021/jp001336y.
- [9] A. V. Kabashin, M. Meunier, *J. Appl. Phys.* **94**, 7941 (2003). DOI: 10.1063/1.1626793.
- [10] A. V. Kabashin, M. Meunier, *J. Phys. Conf. Ser.* **59**, 354 (2007). DOI: 10.1088/1742-6596/59/1/074.
- [11] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, *Chem. Rev.* **117**, 3990 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00468.
- [12] P. Patsalas, *Thin Solid Films* **688**, 137438 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137438.

Поступила в редакцию 14 июля 2024 г.

После доработки 2 августа 2024 г.

Принята к публикации 5 августа 2024 г.