

06:09:03

Формирование кремниевых наночастиц методом импульсной лазерной абляции пористого кремния в жидкостях

© А.В. Скобёлкина¹, Ф.В. Кашаев¹, А.В. Колчин¹, Д.В. Шулейко¹, Т.П. Каминская¹,
Д.Е. Преснов¹⁻³, Л.А. Головань¹, П.К. Кашкаров^{1,4}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: snastya.19996@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принято к публикации 10 апреля 2020 г.

Показано, что абляция слоев мезо- и микропористого кремния пикосекундными лазерными импульсами в воде и этаноле приводит к формированию суспензий нанокремния диаметром менее 100 nm. Продемонстрировано, что использование пористого кремния позволяет уменьшить пороги лазерной абляции и увеличить концентрацию частиц в суспензиях по сравнению со случаем абляции кристаллического кремния.

Ключевые слова: импульсная лазерная абляция, пористый кремний, атомно-силовая микроскопия, порог абляции.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49659.18312

В последнее время активно исследуется применение кремниевых наночастиц (КНЧ) для решения разнообразных биомедицинских задач [1–3]. Этот интерес к КНЧ обусловлен их высокой биосовместимостью, биоразлагаемостью и низкой токсичностью. Для эффективного введения в биологические ткани частицы должны иметь размер менее 100 nm. Методы механического измельчения или ультразвукового измельчения, традиционно применяемые для пористого или кристаллического кремния (КК), не позволяют обеспечить требуемый размер [4]. Между тем формирование наночастиц диаметром менее 100 nm возможно в результате импульсной лазерной абляции в жидкости; получаемые при этом суспензии КНЧ являются химически чистыми [3]. Однако выход продукта реакции в данном случае весьма небольшой, что осложняет использование КНЧ ввиду их низкой концентрации в суспензии. Чтобы преодолеть данный недостаток, можно формировать КНЧ с помощью лазерной абляции пористого кремния (ПК) — нанокомпозитной среды, образованной нанокристаллами кремния, разделенными нанопорами [5]. ПК можно изготовить методом электрохимического травления КК в электролите. В зависимости от свойств исходной пластины КК и электролита происходит формирование слоя микропористого кремния (микро-ПК), в котором размер пор и нанокристаллов не превышает 10 nm, или мезопористого кремния (мезо-ПК), в котором размер пор и нанокристаллов находится в пределах 10–50 nm. Полученные в результате указанного двухстадийного процесса (первый этап — формирование слоя ПК методом электрохимического травления, второй этап — лазерная абляция

ПК) КНЧ широко востребованы в биомедицинских приложениях в качестве фотолюминесцентных меток [6], контрастирующих агентов в оптической когерентной томографии [7], фотосенсибилизаторов синглетного кислорода в фотодинамической терапии [7]. Однако для формирования образцов, пригодных для перечисленных выше приложений, необходимо знать параметры лазерного излучения, позволяющие получать КНЧ с заданной структурой. Одним из основных параметров является величина порога абляции, т.е. минимальной плотности энергии, достаточной для эффективного выноса вещества мишени и образования кратера на поверхности материала. Помимо этого следует определить размеры КНЧ и их концентрации в суспензии после окончания процесса абляции.

Для формирования слоев микро-ПК и мезо-ПК были использованы пластины монокристаллического кремния *p*-типа с ориентацией поверхности (100) и удельными сопротивлениями 10–20 $\Omega \cdot \text{cm}$ и 17–23 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ соответственно, которые были подвергнуты электрохимическому травлению в течение 30 min в водном растворе плавиковой кислоты и этанола с плотностью тока 75 mA/cm^2 [8]. Толщины сформированных слоев микро-ПК и мезо-ПК оценивались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40 и составили 25 и 80 μm соответственно.

Для определения порогов абляции проводилось одноимпульсное облучение пластины КК и слоев микро-ПК и мезо-ПК импульсами лазера EKSPLA 2143A (1064 nm, 30 ps) с энергиями от 0.3 до 5 mJ. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 40 mm

Таблица 1. Рассчитанные значения пороговых энергий абляции (J/cm^2) для КК и ПК, аблированных в воде, этаноле и на воздухе

Буферная среда	КК	Мезо-ПК	Микро-ПК
Вода	1.26 ± 0.11	0.68 ± 0.05	0.18 ± 0.02
Этанол	1.18 ± 0.09	0.63 ± 0.04	0.41 ± 0.04
Воздух	0.86 ± 0.09	1.21 ± 0.06	0.41 ± 0.02

Таблица 2. Концентрация (mg/ml) наночастиц КК и ПК, аблированных в воде и этаноле

Буферная среда	КК	Мезо-ПК	Микро-ПК
Вода	0.5	0.56	0.42
Этанол	0.52	0.56	0.5

на поверхность материала на воздухе или под слоем дистиллированной воды или этанола толщиной 5 мм. После каждого лазерного импульса подложка смещалась с помощью шагового двигателя. Для определения порогов абляции для всех облученных материалов с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX41 были измерены радиусы сформированных кратеров R (рис. 1, *a, b*) и получена зависимость величины R^2 от энергии лазерного импульса E (типичная зависимость приведена на рис. 1, *a*).

Для лазерного пучка с гауссовым распределением поля для случая одного импульса энергии E квадрат радиуса абляционного кратера линейно зависит от плотности энергии F , связанной с энергией в импульсе E :

$$R^2 = \omega_0^2 \ln(F/F_{th}), \quad (1)$$

где

$$F = 2E/\pi\omega_0^2, \quad (2)$$

ω_0 — радиус гауссова пучка по уровню интенсивности $1/e^2$, F_{th} — пороговая плотность энергии. Как видно из рис. 1, *a*, зависимость $R^2(E)$ близка к линейной. Таким образом, радиус ω_0^2 можно определить по графику $R^2(E)$, используя линейную аппроксимацию функции. Далее значения лазерной энергии можно перевести в плотность энергии. Порог абляции F_{abl} определяется путем экстраполяции указанной зависимости до нулевого значения ординаты (R^2) [9,10]. Зависимости диаметра кратера от плотности энергии абляции в жидких средах обладают схожим характером и демонстрируют его увеличение при росте энергии во всем диапазоне используемых значений.

Исходя из анализа морфологии поверхности для процесса одноимпульсной абляции можно сделать выводы о механизмах поглощения лазерной энергии материалом мишени. Линейное уменьшение радиуса кратера при уменьшении энергии воздействия лазерного излучения позволяет предположить вклад процесса двухфотонного

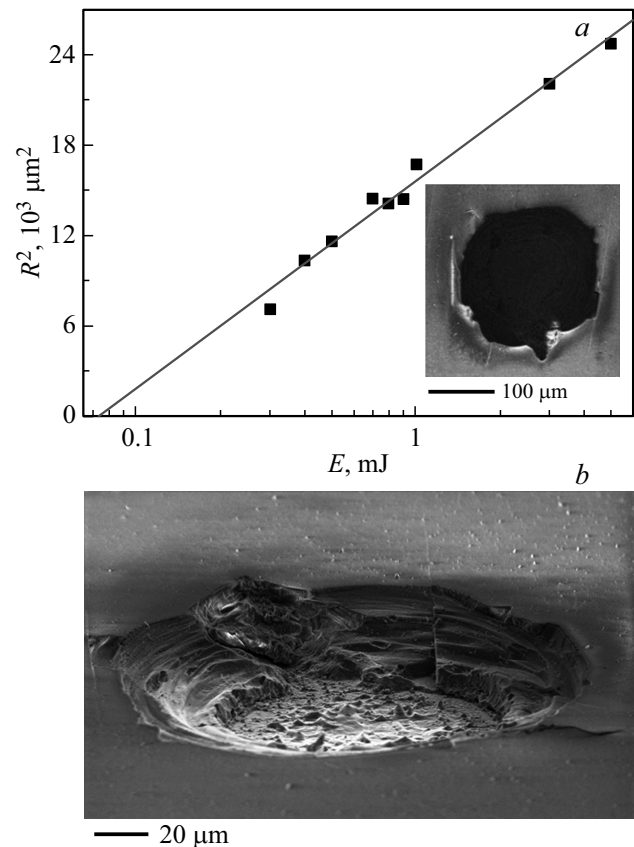


Рис. 1. *a* — экспериментальная зависимость R^2 от E (точки) для одноимпульсного лазерного воздействия на микро-ПК в воздухе и ее линейная аппроксимация (прямая). Полученные значения $\omega_0^2 = 5986 \pm 316 \mu m^2$, $F_{th} = 0.41 \pm 0.02 J/cm^2$. На вставке — СЭМ-изображение кратера после одноимпульсного лазерного воздействия на микро-ПК в воздухе. *b* — СЭМ-изображение кратера под углом 45° после одноимпульсного лазерного воздействия на микро-ПК в воздухе.

поглощения во время одноимпульсной обработки кремния. При уменьшении энергии растет вклад многофотонных процессов, которые приводят к уменьшению площади абляционного пятна [11]. Следует отметить, что линейный характер кривой позволяет сделать вывод о том, что при достаточно большой энергии абляции будет наблюдаться вылет больших кусков материала. Рассчитанные значения пороговых энергий абляции в воде и этаноле представлены в табл. 1. Необходимо отметить снижение порога абляции для частиц ПК по сравнению с таковым для исходного КК.

Для определения возможности использования полученных образцов в биомедицинских приложениях была измерена концентрация КНЧ в сформированных суспензиях (табл. 2). Для образцов КНЧ мезо-ПК наблюдается увеличение концентрации частиц в единице объема, однако полученные значения не превышают предельную допустимую концентрацию для биологических экспериментов [2]. Таким образом, использование двухстадий-

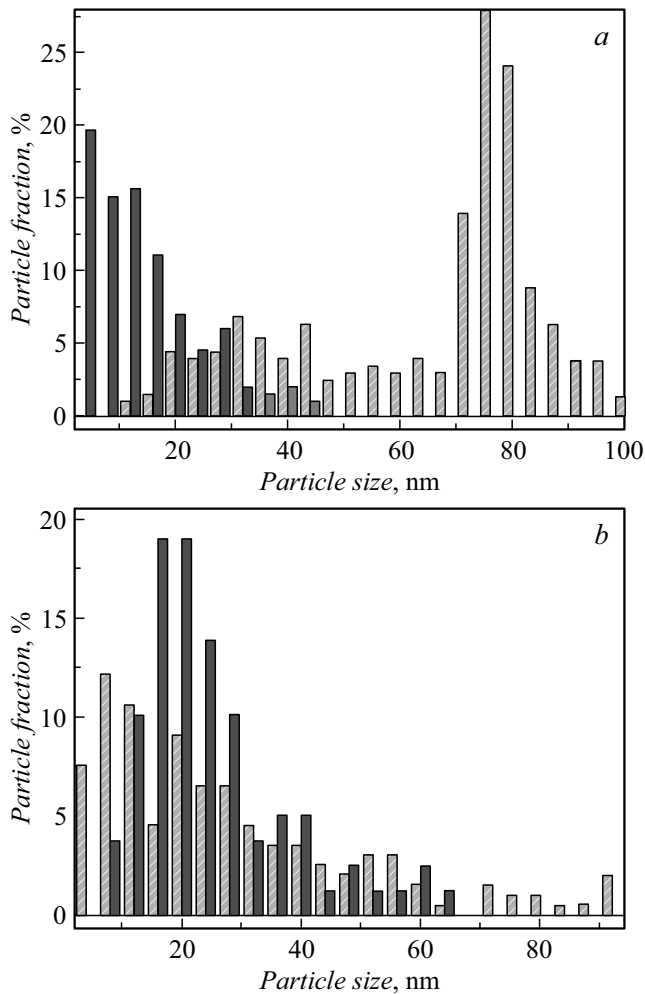


Рис. 2. Гистограммы распределения аблированных частиц микро-ПК (светлые столбцы) и мезо-ПК (темные столбцы) по размерам. *a* — в дистиллированной воде, *b* — в этаноле.

ной методики позволяет повысить качество получаемых суспензий.

Для нахождения распределения по размерам аблированных частиц из ПК проводился анализ изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа ND-MDT Solver-PRO. Полученные гистограммы сравнивались с данными СЭМ. Анализ изображений наночастиц ПК, полученных с помощью последовательного использования методов электрохимического травления и пикосекундной лазерной абляции в дистиллированной воде и этаноле, выявил наличие фракции наночастиц размером менее 20 nm (рис. 2), что расширяет перспективы и возможности их применения по сравнению с механически измельченным ПК с точки зрения внедрения в биологические ткани. Следует отметить, что при абляции в этаноле доля таких частиц больше, чем при абляции в воде (рис. 2). Данная особенность может свидетельствовать как о меньшей эффективности агрегации в наночастицы продуктов абляции в буферных средах этанола, чем в воде, так и о возникновении

фракции частиц с относительно крупными размерами (от 65 до 100 nm) в воде за счет возможной коагуляции КНЧ в агломераты. Наличие фракции крупных агломератов КНЧ подтверждается также данными СЭМ. Также, согласно результатам, полученным методом СЭМ для всех типов КНЧ, они имеют гладкую без заметных поверхностных шероховатостей, близкую к сферической форму [12], что, по нашему мнению, должно способствовать введению частиц в биологические ткани с минимальными механическими повреждениями последних.

Для анализа кристалличности сформированных КНЧ были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR 800 при возбуждении Ar^+ -лазером с длиной волны 488 nm. Спектры КРС (рис. 3) для микро-ПК и мезо-ПК в воде и этаноле свидетельствуют о наличии кристаллической фазы кремния, соответствующей волновому числу 520 cm^{-1} , и аморфной фазы, соответствующей диапазону $480\text{--}510\text{ cm}^{-1}$. Спектры образцов, полученных при абляции в воде и этаноле, схожи. В случае абляции мезо-ПК в воде наблюдается

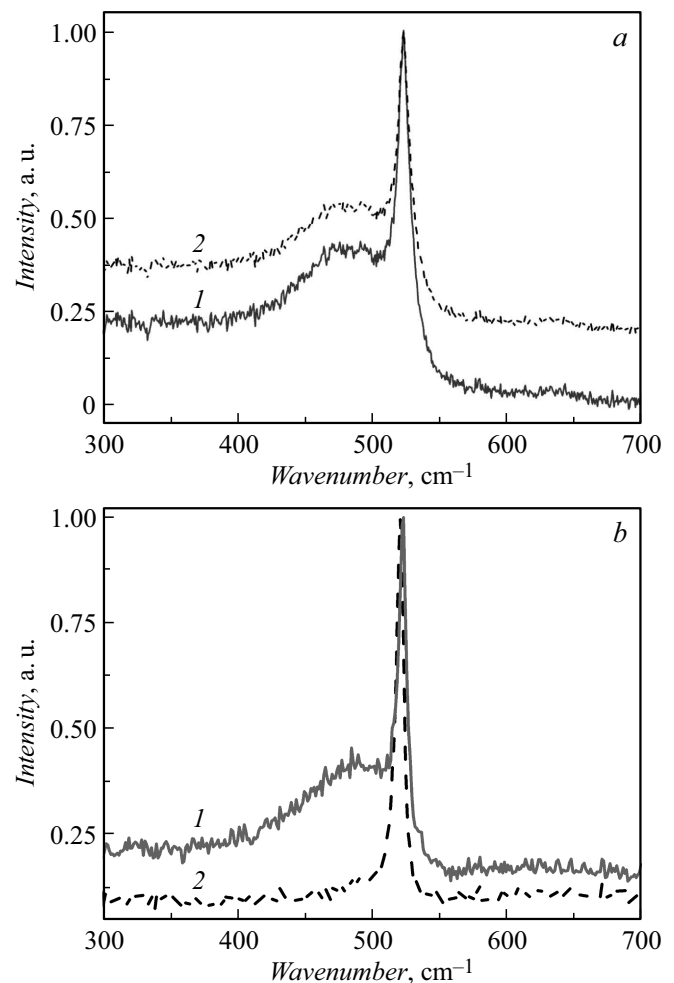


Рис. 3. Спектры КРС кремниевых наночастиц для микро-ПК (*a*) и мезо-ПК (*b*), аблированных в воде (1) и этаноле (2).

увеличение доли аморфной фазы по сравнению с абляцией в этаноле (рис. 3).

Таким образом, результаты работы показывают возможность формирования КНЧ с размерами менее 100 nm сферической формы путем пикосекундной лазерной абляции пластин ПК в воде и этаноле. Полученные частицы обладают высокой степенью кристалличности, сниженным порогом абляции по сравнению с КК, что позволяет рассматривать использование данных КНЧ в приложениях фотоники и биомедицины.

Благодарности

При проведении исследований использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Финансирование работы

Работа подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00884 мол_a).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Bimbo L.M., Sarparanta M., Santos H.A., Airaksinen A.J., Mäkilä E., Laaksonen T., Peltonen L., Lehto V.-P., Hirvonen J., Salonen J.* // ACS Nano. 2010. V. 4. N 6. P. 3023–3032.
- [2] *Ксенофонтова О.И., Васин А.В., Егоров В.В., Бобыль А.В., Солдатенков Ф.Ю., Теруков Е.И., Улин В.П., Улин Н.В., Киселев О.И.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 1. С. 67–78.
- [3] *Gongalsky M.B., Osminkina L.A., Pereira A., Manankov A.A., Fedorenko A.A., Vasiliev A.N., Solovyev V.V., Kudryavtsev A.A., Sentis M., Kabashin A.V.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 24732.
- [4] *Заботнов С.В., Кашаев Ф.В., Шулейко Д.В., Гонгальский М.Б., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Логинова Д.А., Агрба П.Д., Сергеева Е.А., Кириллин М.Ю.* // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. № 7. С. 638–646.
- [5] *Handbook of porous silicon* / Ed. L. Canham. Cham: Springer, 2018. 1613 p.
- [6] *Tolstik E., Osminkina L.A., Matthäus C., Burkhardt M., Tsurikov K.E., Natashina U.A., Timoshenko V.Y., Heintzmann R., Popp J., Sivakov V.* // Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med. 2016. V. 12. N 7. P. 1931–1940.
- [7] *Тимошенко В.Ю., Кудрявцев А.А., Осминкина Л.А., Воронцов А.С., Рябчиков Ю.В., Белогорохов И.А., Ковалев Д., Кашкаров П.К.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. В. 9. С. 492–495.
- [8] *Скобёлкина А.В., Кашаев Ф.В., Колчин А.В., Каминская Т.П., Заботнов С.В., Головань Л.А., Логинова Д.А., Хилов А.В., Агрба П.Д., Кириллин М.Ю.* // Уч. зап. физ. фак-та МГУ. 2018. № 4. С. 1841302(1–9).
- [9] *Локтионов Е.Ю., Протасов Ю.С., Протасов Ю.Ю.* // Инж. журн.: наука и инновации. 2013 № 10. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-10-1036
- [10] *Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. N 4. P. 1749-1761.
- [11] *Kautek W., Krausz J., Lenzner M., Sartania S., Spielmann C., Krausz F.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 21. P. 3146–3148.
- [12] *Skobelkina A.V., Kashaev F.V., Zaboltnov S.V., Kolchin A.V., Kaminskaya T.P., Presnov D.E., Sergeeva E.A., Kirillin M.Yu., Golovan L.A., Kashkarov P.K.* // 4th Int. Conf. on nanotechnologies and biomedical engineering (ICNBME 2019) / Eds. I. Tiginyanu, V. Sontea, S. Railean. Cham: Springer, 2019. V. 77. P. 101–104.