

Изучение суспензий нанокompозита пористого кремния и гидроксиапатита, полученных методом лазерной абляции и механически

© С.Ю. Кулагина, Н.В. Латухина, Д.Р. Суюндукова

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: kulagina4@ya.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Исследован нанокompозит пористого кремния с гидроксиапатитом как основа перспективного биоматериала для остеопластики. Механический способ создания нанокompозитов сложен и малоэффективен. С помощью метода лазерной абляции были получены частицы правильной формы и меньшего размера, чем при применении механического метода. Проведено исследование растворимости порошка в воде.

Ключевые слова: пористый кремний, гидроксиапатит, лазерная абляция, порошки нанокompозита, зондовая микроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56843.70A

Среди разнообразных наноносителей лекарственных средств наиболее перспективными считаются нанокompозиты на основе пористого кремния (*por-Si*) [1]. Пористый кремний стимулирует рост остеобластов (молодых клеток костной ткани) размером 15–20 nm и влияет на фазу минерализации костей. Перспективы использования этих носителей обусловлены их распространенностью, биосовместимостью и биodeградацией [2]. Уменьшение размеров зерен нанокompозитов улучшает функции клеток костной ткани. Наличие большого числа наноразмерных пор позволяет использовать пористый кремний как эффективную матрицу для создания нанокompозитов, в том числе и с гидроксиапатитом (НАР) [3]. Существует проблема слабой растворимости НАР в воде и биологических жидкостях. Создание нанокompозита на основе *por-Si* может помочь обеспечить необходимую концентрацию препарата в организме.

Пористый кремний получали из пластин *p*-типа монокристаллического кремния с помощью анодного электрохимического травления в ячейке вертикального типа в растворе $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1:1. В качестве электродов выступал графит. Растворение атомов кремния при анодном травлении контролировалось током электрохимической ячейки из-за лучшей управляемости пористостью и толщиной пористого слоя [4]. Образцы монокристаллического кремния со шлифованной поверхностью травились в течение 15 min при плотности тока 10 mA/cm^2 . Данный режим травления позволяет получить нанопористый кремний с диаметром пор $< 1 \mu\text{m}$.

Порошок гидроксиапатита получали путем осаждения минерального компонента кости из деминерализующего раствора с размерами частиц 20–80 nm. Химическая формула гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для полу-

чения нанокompозита *por-Si*+НАР пористый кремний насыщали водным раствором гидроксиапатита [5].

Порошок нанокompозита *por-Si*+НАР изготавливался путем механического отделения слоя пористого кремния от подложки с его последующим измельчением. Недостатками этого метода являются загрязнение порошка материалом мелющих тел, длительность процесса и большая энергоемкость [6]. Для дальнейшего изучения образцы осаждались на предметное стекло и исследовались с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) „Интегра Томо NT-MDT“ и растровых электронных микроскопов (РЭМ) „Vega 3-T Scan“ и „FEI Quanta 200“. Механическим способом получают крупные частицы, большая часть которых имеет размеры 10–15 μm (рис. 1, *a*). Они объединяются с другими частицами в крупные скопления неправильной формы. Поверхность частиц порошка имеет рыхлую структуру из-за большого количества пор (рис. 1, *c*).

Для сравнения порошок нанокompозита *por-Si*+НАР был изготовлен методом лазерной абляции пористого слоя [7]. Процесс лазерной абляции протекает при фокусировке лазерного излучения высокой мощности на поверхность твердой мишени. Абляцию проводили с помощью импульсного волоконного лазера Raycus 20W с длиной волны 1064 nm, скоростью сканирования 20 mm/s, частотой следования импульсов 25 kHz, выходной мощностью 16 W в воде, длительность импульса 100 ns. Частицы порошка, полученные методом лазерной абляции, имеют более округлую форму (рис. 1, *d*). Во время абляции частицы гидроксиапатита вылетают из крупных пор. Они объединяются друг с другом в крупные скопления. Большую часть порошка составляют маленькие частицы размером 0.27–0.53 μm и меньше (рис. 1, *b*).

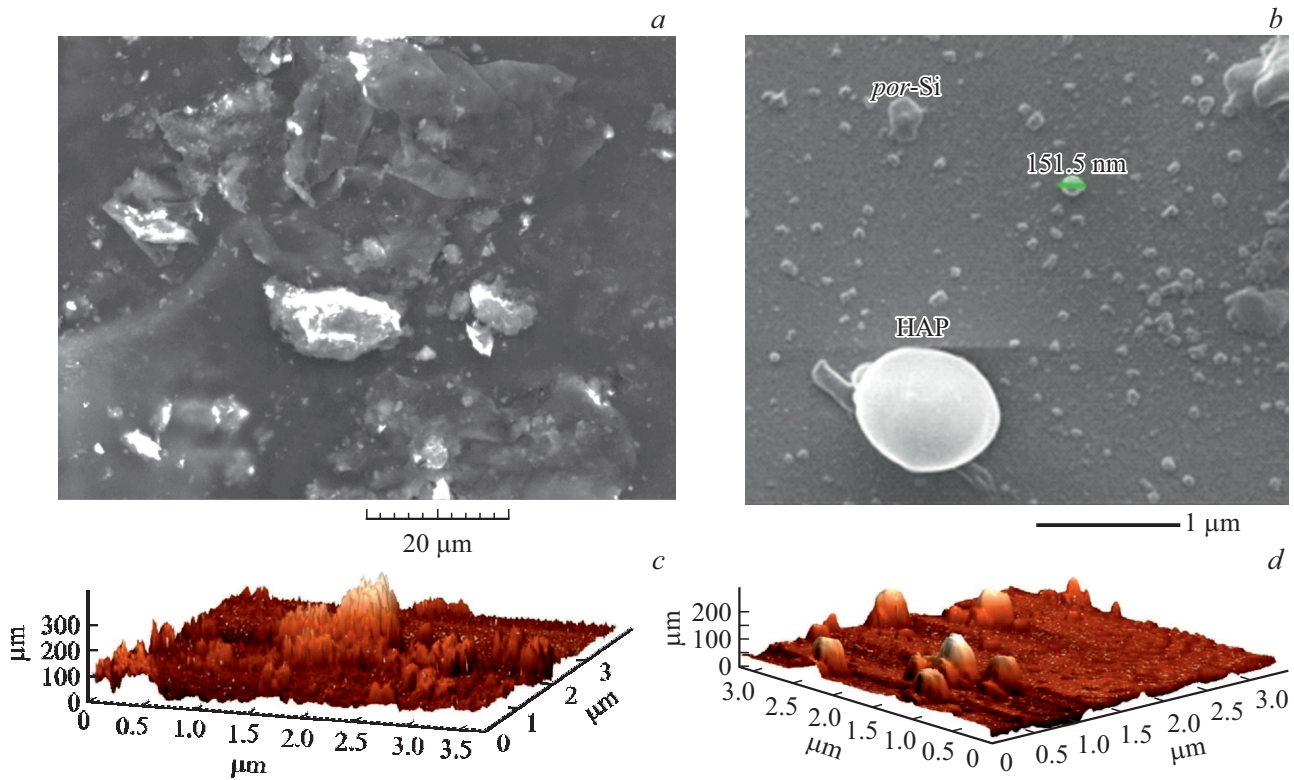


Рис. 1. РЭМ- (a, b) и СЗМ-изображения (c, d) частиц, полученных механически (a, c) и методом лазерной абляции (b, d).

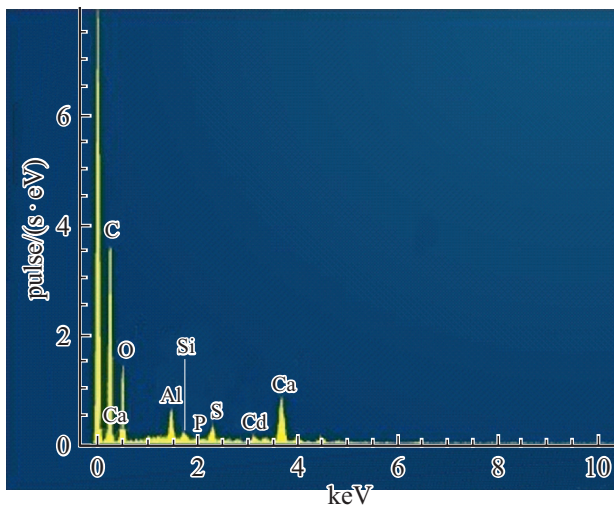


Рис. 2. Элементный состав порошка нанокompозита *por-Si+HAP*.

Наличие гидроксиапатита в порах кремния подтвердили исследования порошка методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Порошок состоит из кислорода, кальция и фосфора, которые являются составными частями гидроксиапатита, а также из кремния (см. рис. 2 и таблицу). Большое количество углерода обусловлено разрушением графитовых электродов при травлении. Это подтверждает наличие HAP в порах

Элементный состав частиц

Элемент	Доля, at.%
C	64.63
O	29.19
Ca	3.32
Al	1.43
S	0.75
Cd	0.34
Si	0.28
P	0.06
Сумма	100.00

кремния. Остальные элементы подтверждают природное происхождения материала, из которого изготавливался гидроксиапатит.

Суспензии получались путем смешивания порошка пористого кремния или нанокompозита *por-Si+HAP* с дистиллированной водой. Количество частиц (N) и концентрация (n) их в суспензии при получении методом лазерной абляции подсчитывалось гравиметрическим методом

$$N = \frac{3}{4} \frac{M}{\rho \pi R^3},$$

$$n = N/V,$$

где M — масса порошка, ρ — плотность кремния, R — линейный радиус частицы, V — объем жидкости.

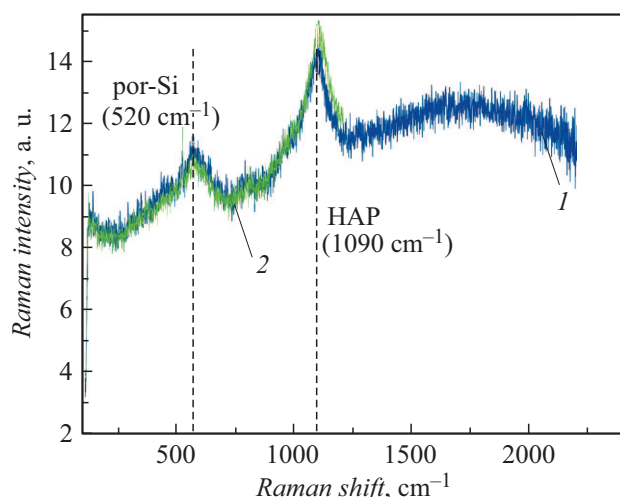


Рис. 3. КРС-спектры нанокompозита *por-Si*+HAP до (1) и после растворения (2).

Для пластины кремния площадью 6 см^2 и пористостью 6% вес порошка равен убыли веса пластины после лазерной абляции. Данным методом в среднем можно получить $5 \cdot 10^{15}$ частиц с концентрацией $1 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$.

Пористый кремний является растворимым веществом, а гидроксиапатит не растворяется в биологических жидкостях. Суспензия, полученная методом лазерной абляции, была дополнительно проверена на растворение в дистиллированной воде с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для этого суспензия осаждалась на предметное стекло. Измерение спектров КРС производилось на установке MicroRaman LabRAM HR Visible в день абляции и пять месяцев спустя. Для возбуждения использовался Ar^+ -лазер с длиной волны в 514.5 нм . Полученные спектры КРС представлены на рис. 3. Максимум в области 520 см^{-1} соответствует *por-Si* (валентные продольные колебания $\text{Si}-\text{C}$), максимум в области 1090 см^{-1} соответствует HAP (молекулярная группа C^{16}O_3 , область колебаний карбонат-ионов В-типа). Экспериментальные данные совпадают с литературными данными [8,9].

В спектрах порошка до растворения есть широкие пики пористого кремния с интенсивностью 12 а.е. и гидроксиапатита с интенсивностью 14.3 а.е. (кривая 1 на рис. 3). После растворения интенсивность спектра HAP выше (~ 15 а.е.). Интенсивность спектра *por-Si* уменьшилась (~ 11 а.е.), ширина пика тоже уменьшилась (кривая 2 на рис. 3). Это означает, что пористый кремний со временем растворяется и высвобождает гидроксиапатит.

Результаты проведенных исследований могут быть положены в основу методики изготовления нанокompозита *por-Si*+HAP с контролируемым содержанием HAP.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с участием людей в качестве объектов исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.О. Белорус, *Нанокompозиты, полученные внедрением наночастиц и коллоидных квантовых точек в пористые полупроводниковые матрицы*, автореф. канд. дис. (ЛЭТИ, СПб., 2022).
- [2] Ю.М. Спивак, А.О. Белорус, А.А. Паневин, С.Г. Журавский, В.А. Мошников, К. Беспалова, П.А. Сомов, Ю.М. Жуков, А.С. Комолов, Л.В. Чистякова, Н.Ю. Григорьева, *ЖТФ*, **88** (9), 1394 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46427.57-18 [Yu.M. Spivak, A.O. Belorus, A.A. Panevin, S.G. Zhuravskii, V.A. Moshnikov, K. Bepalova, P.A. Somov, Yu.M. Zhukov, A.S. Komolov, L.V. Chistyakova, N.Yu. Grigor'eva, *Tech. Phys.*, **63** (9), 1352 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218090207].
- [3] Б.А. Амантаев, С.С. Кобеков, *Вестн. Казах. нац. мед. ун-та*, № 1, 123 (2019).
- [4] О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев, *ЖТФ*, **84** (1), 67 (2014). [O.I. Ksenofontova, A.V. Vasin, V.V. Egorov, A.V. Bobyl', F.Yu. Soldatenkov, E.I. Terukov, V.P. Ulin, N.V. Ulin, O.I. Kiselev, *Tech. Phys.*, **59** (1), 66 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214010083].
- [5] Е.В. Берлова, Н.В. Латухина, Г.А. Писаренко, В.А. Жукова, *Вестн. СамГУ. Естественнонауч. сер.*, № 3 (104), 75 (2013).
- [6] Ю.В. Конюхов, *Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из техногенного сырья и модифицирования материалов с применением энергомеханической обработки*, автореф. докт. дис. (МИСИС, М., 2018).
- [7] Н.А. Смирнов, С.И. Кудряшов, П.А. Данилов, А.А. Руденко, А.А. Ионин, А.А. Настулявичус, *Письма в ЖЭТФ*, **108** (6), 393 (2018). DOI: 10.1134/S0370274X18180054 [N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.A. Rudenko, A.A. Ionin, A.A. Nastulyavichus, *JETP Lett.*, **108** (6), 368 (2018). DOI: 10.1134/S002136401818011X].
- [8] В.М. Ротштейн, Т.К. Турдалиев, Х.Б. Ашуров, *ЖПС*, **89** (1), 51 (2022). DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-1-51-56 [V.M. Rotshteyn, T.K. Turdaliev, Kh.B. Ashurov, *J. Appl. Spectrosc.*, **89** (1), 43 (2022). DOI: 10.1007/s10812-022-01323-7].
- [9] Д.Л. Голощапов, А.С. Леньшин, К.А. Никитков, В.Н. Бартенева, Д.В. Савченко, Е.А. Тутов, П.В. Середин, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 8, 86 (2019). DOI: 10.1134/S0207352819080067 [D.L. Goloshchapov, A.S. Lenshin, K.A. Nikitkov, V.N. Bartenev, D.V. Savchenko, E.A. Tutov, P.V. Seredin, *J. Surf. Investig.*, **13** (4), 756 (2019). DOI: 10.1134/S1027451019040244].