

08;09

Анализ структуры наночастиц, формируемых методом лазерной абляции пористого кремния и микрочастиц кремния в воде

© С.В. Заботнов¹⁻³, А.В. Колчин¹, Ф.В. Кашаев¹, А.В. Скобёлкина¹, В.Ю. Нестеров¹,
Д.Е. Преснов^{1,4,5}, Л.А. Головань¹, П.К. Кашкаров¹⁻³

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Институт нано-, био-, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: zabotnov@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 14 июня 2019 г.

В окончательной редакции 14 июня 2019 г.

Принято к публикации 9 июля 2019 г.

Методом пикосекундной лазерной абляции пористого кремния и микрочастиц кремния в воде сформированы кремниевые наночастицы размером от 50 до 300 nm в зависимости от использованных мишеней. Анализ спектров комбинационного рассеяния света изготовленных частиц позволил выявить незначительное присутствие в них аморфной фазы (10–12%) для случая абляции слоев микро- и мезопористого кремния и практически полную кристалличность в результате лазерной фрагментации микропорошков кремния в воде. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшего использования рассмотренных наночастиц в приложениях фотоники и биомедицины.

Ключевые слова: кремниевые наночастицы, лазерная абляция, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48468.17927

Помимо широкого использования планарных твердотельных кремниевых наноструктур в приложениях электроники [1,2] известны также возможности применения порошков и суспензий кремниевых наночастиц (КНЧ) для решения диагностических и терапевтических задач в биомедицине ввиду низкого уровня токсичности, высокой биосовместимости и способности к биодеградации данного материала [3–5]. Одной из перспективных технологий создания таких частиц является метод импульсной лазерной абляции в различных буферных средах [6,7], позволяющий при определенных условиях получать КНЧ с размером существенно меньше 100 nm, что выгодно отличает его от обычного механического размолла кристаллического кремния, поскольку упрощает введение таких нанообъектов в живые организмы. Формируемые лазерной абляцией КНЧ являются более чистыми по сравнению с частицами, получаемыми путем химического синтеза или травления, что важно с точки зрения минимизации вредного воздействия остающихся после химических реакций примесей.

Использование лазерной абляции для формирования КНЧ требует контроля не только их размеров, но и степени кристалличности, поскольку именно она определяет эффективность их флуоресценции, что важно для применения таких наносистем в качестве маркеров для визуализации биологических объектов [6,7]. Ранее нами было показано, что при абляции пикосекундными лазерными импульсами пластин монокристаллического кремния в воде формируются КНЧ преимущественно в

кристаллической фазе с небольшой примесью аморфного кремния [8]. Следует при этом отметить, что абляция пленок пористого кремния (ПК) или суспензий микрочастиц, представляющих собой размол кремниевых пластин, обеспечивает увеличение выхода продуктов абляции по сравнению со случаем монокристаллических подложек как за счет существенного уменьшения порога абляции вещества в первом случае [9], так и из-за минимизации потерь при экстинкции падающего излучения на уже сформированных КНЧ (в случае плоской мишени рядом с ней возникает густое облако продуктов абляции, ослабляющее за счет светорассеяния и поглощения интенсивность падающего лазерного луча) во втором [6]. Однако, насколько нам известно, оценка степени кристалличности КНЧ, формируемых при абляции ПК и микропорошков кремния в жидкости, ранее не проводилась.

В настоящей работе проведена оценка размеров и объемного содержания кристаллической фазы в ансамблях КНЧ, сформированных методом пикосекундной лазерной абляции как микро- и мезопористого кремния, так и микропорошков из данного материала в дистиллированной воде.

Для изготовления слоев ПК использовались два типа исходных пластин легированного бором монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (100) и удельными сопротивлениями $1-20 \Omega \cdot \text{cm}$ и $10-20 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. При электрохимическом травлении в течение 30 min в электролите (смесь 47% плавико-

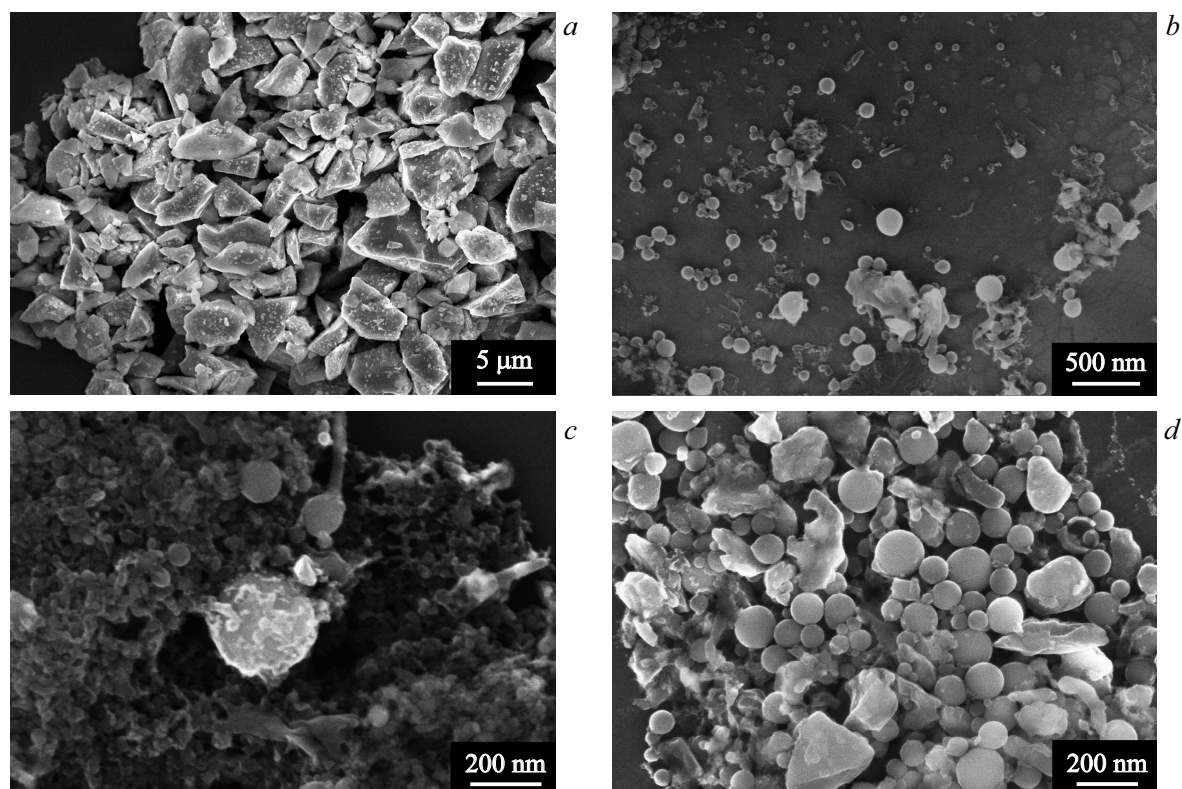


Рис. 1. РЭМ-изображения кремниевых частиц: исходного порошка микрочастиц (*a*); наночастиц, сформированных методом лазерной абляции при облучении в воде пленок микро- (*b*) и мезопористого (*c*) кремния; наночастиц, полученных в результате лазерной фрагментации порошка микрочастиц (*d*).

вой кислоты с этанолом в объемном соотношении 1:1) в первом случае при плотности тока травления 25 mA/cm^2 были сформированы слои микропористого кремния с типичным размером пор и нанокристаллов менее 2 nm , а во втором случае при плотности тока травления 75 mA/cm^2 — слои мезопористого кремния, характеризующегося структурными неоднородностями в диапазоне $2\text{--}50 \text{ nm}$ [10,11]. В суспензии для абляции использовался коммерческий микропорошок химически чистого (99.99%) кремния, полученный в результате механического размолла кристаллического кремния до частиц размером $1\text{--}6 \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*). Суспензия представляла собой порошок в дистиллированной воде в концентрации 3.5 mg/ml .

Лазерная абляция проводилась с помощью пикосекундного Nd:YAG-лазера EKSPLA PL 2143A (1064 nm , 34 ps , 10 mJ , 10 Hz). Формирование суспензий КНЧ из слоев ПК, помещенных на исходной кремниевой подложке в дистиллированную воду, осуществлялось в специальной ячейке при перемещении мишеней в горизонтальной плоскости аналогично экспериментам по абляции монокристаллического кремния, описанным нами ранее в работе [12]. Другим способом изготовления КНЧ, получившим в литературе название лазерной фрагментации [6], являлось облучение описанных выше суспензий микропорошков в стеклянной кювете размером $10 \times 10 \times 45 \text{ mm}$; лазерное излучение фокусирова-

лось в центр кюветы линзой с фокусным расстоянием 8 cm . Во всех перечисленных случаях время экспозиции составляло 30 min .

После облучения капли суспензии КНЧ в дистиллированной воде осаждались на кремниевую или стеклянную подложку, высушивались и анализировались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 в первом случае и комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR 800 (возбуждение излучением He-Ne-лазера с длиной волны 633 nm) во втором.

Изображения сформированных лазерной абляцией КНЧ представлены на рис. 1, *b–d*. Во всех случаях частицы обладают сферической симметрией, но их дисперсия по размерам различна: для аблированного микропористого кремния характерные размеры находятся в диапазоне $70\text{--}200 \text{ nm}$ (рис. 1, *b*), для мезопористого — $50\text{--}300 \text{ nm}$, преимущественно в виде кластерных образований (рис. 1, *c*), для фрагментированного микропорошка — $50\text{--}170 \text{ nm}$ (рис. 1, *d*). Наблюдаемые различия, вероятнее всего, связаны с эффективностью агломерации продуктов абляции в наночастицы. Данный процесс обусловлен столкновениями аблированных атомов и капель кремния, характеризующихся высокими температурами, с молекулярным окружением буферной среды (воды). В результате таких столкновений продук-

ты абляции теряют кинетическую энергию (остывают) и агломерируют в КНЧ [13]. Поскольку облучаемые в наших экспериментах кремниевые нано- и микросистемы характеризуются различными порогами абляции и морфологией исходных мишеней, скорости и концентрации продуктов абляции тоже различаются, что непосредственно влияет на эффективность агломерации в КНЧ и размер последних.

Таким образом, размеры сформированных КНЧ во всех трех рассмотренных случаях превышают 50 nm. В то же время при абляции монокристаллического кремния при аналогичных условиях эксперимента в суспензии КНЧ присутствует фракция наночастиц размером 2–40 nm [11,12], что свидетельствует о более высокой эффективности агломерации продуктов абляции в КНЧ при облучении пористого и механически измельченного кремния, чем в случае кристаллической мишени из данного материала, и согласуется со сделанными выше заключениями об увеличении выхода продуктов абляции в рассматриваемых случаях абляции нано- и микроструктурированного кремния [6,9]. Несмотря на относительно большие размеры получившихся в настоящей работе КНЧ для внедрения внутрь биотканей, такой класс частиц, согласно нашим предыдущим расчетам и экспериментальным исследованиям [11], обладает более высокими значениями коэффициента рассеяния света по сравнению с частицами меньшего размера и имеет высокий потенциал для использования в качестве контрастирующих агентов для визуализации поверхностей биологических объектов методом оптической когерентной томографии.

Оценка степени кристалличности КНЧ проводилась путем анализа соотношений интенсивностей линий КРС для кристаллической (520 cm^{-1}) и аморфной (480 cm^{-1}) фаз. Обе составляющие явно присутствуют в спектрах КРС для аблированного микро- и мезопористого кремния (рис. 2, *a*). Объемная доля аморфной фазы f_a может быть рассчитана по формуле [14,15]:

$$f_a = yI_a / (yI_a + I_c), \quad (1)$$

где I_a и I_c — интегральные значения интенсивности линий КРС, соответствующих аморфной и кристаллической фазам кремния, при представлении спектра в виде суммы их огибающих, y — отношение интегрального сечения КРС для кристаллической фазы к данной величине для аморфной. Для достаточно крупных КНЧ размером порядка 100 nm с высокой степенью точности можно считать $y = 0.1$ [14].

Согласно проведенным оценкам для аблированного мезопористого кремния, аморфная часть в сформированных КНЧ составляет $f_a = 10.8\%$, для мезопористого — $f_a = 12.0\%$. Следует отметить, что похожие спектры были получены нами ранее также для случая пикосекундной лазерной абляции пластин монокристаллического кремния в воде [8].

Спектр комбинационного рассеяния света КНЧ, сформированных путем лазерной фрагментации микропорошка кремния, в отличие от спектра аблированного ПК

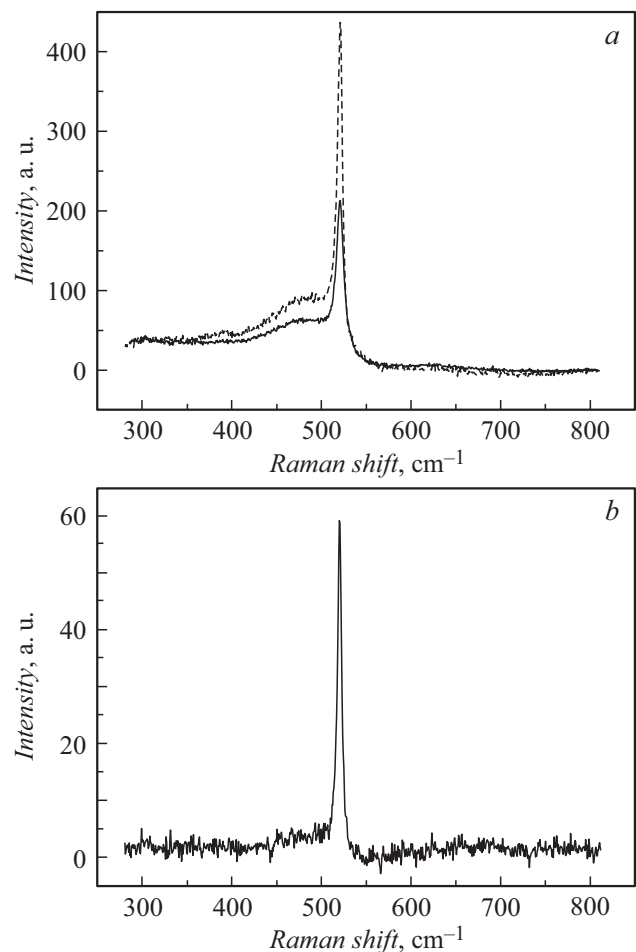


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света наночастиц, сформированных методом лазерной абляции при облучении в воде пленок микро- (сплошная линия) и мезопористого (штриховая линия) кремния (*a*) и посредством лазерной фрагментации микрочастиц кремния (*b*).

имеет только явно выраженную кристаллическую линию 520 cm^{-1} (рис. 2, *b*). Наблюдаемое различие, на наш взгляд, может быть объяснено относительно плавным распределением температурного поля в жидкости с продуктами абляции в окрестности сфокусированного лазерного пучка для случая лазерной фрагментации микропорошка в воде по сравнению с абляцией плоских мишеней, где в области воздействия лазерного излучения на границе ПК–вода возникают существенные градиенты температуры и давления, препятствующие плавному остыванию и соответственно формированию структур с характерным для кристаллической фазы дальним порядком.

Таким образом, проведенное исследование показывает возможность формирования КНЧ с размерами из диапазона 50–300 nm путем абляции мишеней ПК и фрагментации микрочастиц кремния в воде под действием пикосекундных лазерных импульсов. Получаемые частицы обладают высокой степенью кристалличности, особенно в случае использования технологии

лазерной фрагментации микропорошков в жидкости, что позволяет рассматривать использование данного класса структур в приложениях фотоники и биомедицины как перспективное.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00192).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Зебрев Г.И. Физические основы кремниевой наноэлектроники. М.: МИФИ, 2008. 288 с.
- [2] Saito S., Gardes F.Y., Al-Attili A.Z., Tani K., Oda K., Suwa Y., Ido T., Ishikawa Y., Kako S., Iwamoto S., Arakawa Y. // *Front. Mater.* 2014. V. 1. P. 15.
- [3] Stojanovic V., Cunin F., Durand J.O., Garcia M., Gary-Bobo M. // *J. Mater. Chem. B.* 2016. V. 4. P. 7050–7059.
- [4] Ксенофонтова О.И., Васин А.В., Егоров В.В., Бобыль А.В., Солдатенков Ф.Ю., Теруков Е.И., Улин В.П., Улин Н.В., Куселев О.И. // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. В. 1. С. 67–78.
- [5] Sviridov A.P., Osminkina L.A., Kharin A.Yu., Gongalsky M.B., Kargina J.V., Kudryavtsev A.A., Bezsudnova Yu.I., Petrova T.S., Geloan A., Lysenko V., Timoshenko V.Yu. // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. P. 105102.
- [6] Blandin P., Maximova K.A., Gongalsky M.B., Sanchez-Royo J.F., Chirvony V.S., Sentis M., Timoshenko V.Yu., Kabashin A.V. // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. P. 2489–2495.
- [7] 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., Timoshenko V.Yu. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24732.
- [8] Ершова О.И., Перминов П.А., Заботнов С.В., Гонгальский М.Б., Ежов А.А., Головань Л.А., Кашкаров П.К. // *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 6. С. 942–947.
- [9] Головань Л.А., Джунь И.О., Докукина А.Е., Заботнов С.В., Ежов А.А., Кашкаров П.К., Маслова Н.Е., Остапенко И.О., Панов В.И., Тимошенко В.Ю. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2009. Т. 73. № 1. С. 43–45.
- [10] *Handbook of porous silicon* / Ed. L. Canham. Basel, Switzerland: Springer, 2018. P. 3–24.
- [11] 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.
- [12] Kirillin M.Yu., Sergeeva E.A., Agrba P.D., Krainov A.D., Ezhov A.A., Shuleiko D.V., Kashkarov P.K., Zobotnov S.V. // *Laser. Phys.* 2015. V. 25. P. 075604.
- [13] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 366 с.
- [14] Bustarret E., Hachicha M.A., Brunel M. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. P. 1675–1677.
- [15] Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. // *ФТТ.* 1997. Т. 39. В. 8. С. 1348–1353.