

Квантово-размерный эффект в кремниевых нанокристаллах при их растворении в модельных биологических жидкостях

© М.Б. Гонгальский¹, У.А. Цурикова¹, К.А. Гончар¹, Г.З. Гвинджилия¹, Л.А. Осминкина^{1,2,¶}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

² Институт биологического приборостроения Российской академии наук, 142290 Пущино, Московская область, Россия

¶ E-mail: osminkina@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2020 г.

Принята к публикации 9 сентября 2020 г.

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены механизмы растворения пористых кремниевых наночастиц при их инкубации в модельных жидкостях на примере воды и фосфатного солевого буфера (PBS) при температуре 37°C. Согласно электронным микрофотографиям, кремниевые наночастицы состоят из нанокристаллов кремния (*нк-Si*) размером 2–10 нм и пор. Показано, что при инкубации кремниевых наночастиц в воде происходит разгорание их фотолюминесценции, сопровождающееся незначительным уменьшением размеров *нк-Si*, что связывается с пассивацией дефектов и стабилизацией оксидной оболочки нанокристаллов. При инкубации в PBS происходит значительное тушение фотолюминесценции и исчезновение сигнала комбинационного рассеяния от наночастиц, что свидетельствует об их быстром растворении. На основании полученных экспериментальных данных представлена феноменологическая модель, описывающая квантово-размерные эффекты, возникающие в *нк-Si* при их растворении.

Ключевые слова: наночастицы пористого кремния, кремниевые нанокристаллы, квантово-размерный эффект, фотолюминесценция, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/FTP.2021.01.50386.9517

1. Введение

Интерес к исследованию кремниевых наноструктур связан в первую очередь со свойством эффективной фотолюминесценции (ФЛ) данного материала в видимой области спектра, которая возможна благодаря проявлению квантового размерного эффекта (КРЭ) в нанокристаллах кремния (*нк-Si*, *пс-Si*) с размерами 2–6 нм [1]. Пористый кремний (ПК) является наиболее широко изученным кремниевым наноматериалом. Пленки ПК получают, как правило, методом электрохимического травления подложек кристаллического кремния (*с-Si*) в растворах плавиковой кислоты (HF) [2]. ПК состоит из *нк-Si* и пор, при этом и размер нанокристаллов, и размер пор можно легко регулировать, задавая различные параметры электрохимического травления (концентрацию HF, плотность тока травления, легирование исходных подложек *с-Si*) [2,3]. Вследствие КРЭ длина волны максимума ФЛ ПК, которая зависит от характерных размеров *нк-Si*, также легко регулируется [1,4]. Квантовая эффективность ФЛ *нк-Si* в значительной мере зависит от химической пассивации их поверхности [1,5].

Еще одним примером кремниевых наноструктур, обладающих эффективной ФЛ как в видимом, так и в инфракрасном (ИК) диапазонах спектра, являются кремниевые нанонити (КНН) [6,7]. Одним из доступных способов получения массивов КНН считают ме-

тод металл-стимулированного химического травления (МСХТ) [8]. Варьируя удельное сопротивление подложек *с-Si* в МСХТ, можно получать непористые или пористые КНН [9,10]. ФЛ КНН связана с проявлением КРЭ в *нк-Si*, образующихся в результате травления на поверхности стенок непористых нанонитей [6], и во всем объеме пористых нанонитей [10,11].

Проявление КРЭ в кремниевых наноструктурах возможно наблюдать также и в их спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Модель сильного пространственного ограничения оптических фононов для *нк-Si* в ПК и КНН описаны в работах [12] и [13] соответственно. Существует несколько теоретических моделей, описывающих данный эффект. Наиболее широко используемой является феноменологическая (гауссова) модель ограничения, которая была впервые предложена в работе [14] для сферических частиц и расширена в работе [15] для цилиндрических частиц. Гауссова модель ограничения описывает уширение и красное смещение стоковой компоненты КРС в спектрах *нк-Si* с размерами 1–10 нм [14–17].

Уникальной особенностью наноструктур на основе кремния является их биосовместимость (низкая токсичность *in vitro* и *in vivo*) и биodeградация, т.е. полное растворение *нк-Si* до нетоксичной кремниевой кислоты при взаимодействии с живыми системами [18,19]. Недавно было показано, что биodeградацию наночастиц ПК, сопровождающуюся выходом из пор наночастиц

лекарств, можно наблюдать непосредственно в живых клетках по изменениям их спектров КРС [19,20]. При этом скоростью растворения *нк*-Si можно управлять за счет предварительной обработки их поверхности [21]. Подробная модель биодеградации наноструктур ПК представлена в работе [22].

В настоящей работе методами спектроскопии ФЛ и КРС изучены квантово-размерные эффекты в кремниевых нанокристаллах при их растворении в модельных биологических жидкостях.

2. Методика эксперимента

Кремниевые пористые наночастицы (КНЧ) были получены ультразвуковой диспергацией в воде массивов пористых кремниевых нанонитей (КНН). Для этого пластины кристаллического кремния (*c*-Si) со слоем КНН на поверхности погружались в ультразвуковую ванну на 4 ч при комнатной температуре (Elmasonic US bath 37 КГц). После ультразвукового воздействия полученные суспензии центрифугировали в течение 5 мин при 1300 об/мин, полученный супернатант КНЧ использовали в эксперименте.

Пористые КНН были получены методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ) пластин *c*-Si (100) *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0.001 Ом·см. На первом этапе МСХТ пластина *c*-Si помещалась в раствор 0.02 М AgNO₃ : 5 МНФ (1 : 1) на 30 с для осаждения на ее поверхность наночастиц серебра. На втором этапе пластина *c*-Si с осажденными наночастицами серебра погружалась на 60 мин в раствор H₂O₂(30%) : HF(5М) в соотношении 1 : 10. По окончании процесса травления наночастицы серебра удаляли погружением пластин в 65%-й раствор HNO₃ на 10 мин. Затем полученные образцы промывали деионизованной водой (Millipore) и высушивали на воздухе.

Для изучения растворения КНЧ в модельных жидкостях на примере деионизованной воды (Millipore) и натрий-фосфатного буфера (PBS) 3 мл наночастиц концентрацией 0.5 мг/мл в диализном мешке (диаметр пор 4.5 кДа) помещались в исследуемые растворы емкостью 1 л при температуре 37°C (Binder FD 23).

Структурные свойства КНЧ изучались на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (LEO912 AB OMEGA). Для получения ПЭМ-изображений 1 мкл суспензии наночастиц наносили на стандартные золотые сеточки с углеродным покрытием и высушивали на воздухе. Для получения распределения *нк*-Si по размерам ПЭМ-изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения Image J Software.

Для измерения спектров ФЛ или КРС 0.1 мл суспензии КНЧ высушивали на металлической пластине. Спектры ФЛ образцов измеряли при возбуждении непрерывным Ar-лазером на длине волны 364 нм (мощность

10 мВт, диаметр пятна 1 мм). Сигнал ФЛ регистрировался с помощью решеточного монохроматора (MS750, SOLAR ТП), оснащенного ПЗС-матрицей. Спектры КРС измеряли с помощью конфокального микроскопа ConfotecTM MR350 с лазерным возбуждением на 633 нм и слабой мощностью 1 мВт для защиты образцов от перегрева.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлена светлополюсная ПЭМ-микротография КНЧ. Видно, что КНЧ имеют нерегулярную форму, средний диаметр 200 нм, состоят из мелких *нк*-Si и пор. Полученная картина дифракции электронов (см. вставку к рис. 1, *a*) свидетельствует о том, что КНЧ состоят из кремния в нанокристаллической (точечные рефлексы и узкие кольца) и аморфной (широкий центрированный круг) фазах [23].

На рис. 1, *b* представлена темнопольная ПЭМ-микротография КНЧ. Здесь видна часть *нк*-Si в виде ярких белых пятен, находящихся в окружении серых полей, соответствующих КНЧ на рис. 1, *a*. Из рис. 1, *b* видно, что *нк*-Si имеют форму, близкую к сферической, а их распределение по размерам показано на рис. 1, *c*. Согласно полученным данным, диаметр *нк*-Si в КНЧ варьируется в диапазоне от 2 до 10 нм; следовательно, в их значительной части должен наблюдаться квантово-размерный эффект для носителей заряда [24].

Растворение КНЧ изучалось при их инкубации в диализных мешках в больших объемах (> 1 л) модельных жидкостей. Известно, что диализный мешок пропускает малые молекулы и ионы, но задерживает коллоидные наночастицы. В представленных экспериментах диализные мешки использовались с целью создания модельной системы, эмулирующей живую клетку, где происходит непрерывный ионный обмен, и путем естественного метаболизма поддерживается низкая концентрация продуктов растворения КНЧ (кремниевой кислоты) во внутриклеточной среде.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исходных КНЧ, а также КНЧ после 24 ч инкубации в диализных мешках в воде и в растворе PBS при 37°C. На вставке к рисунку представлены соответствующие относительные интенсивности сигналов ФЛ.

Из рис. 2 видно, что положение максимума спектра ФЛ КНЧ при их инкубации в воде остается неизменным, в то время как инкубация наночастиц в PBS приводит к существенному сдвигу максимума ФЛ с 675 до 630 нм. Такой сдвиг обусловлен КРЭ в *нк*-Si при их растворении. Действительно, КРЭ заключается во вторичном квантовании энергии носителей заряда, как электронов, так и дырок, в квантовой точке (в *нк*-Si в нашем случае), что приводит к увеличению эффективной ширины запрещенной зоны [24]. Эта энергия соответствует энергии излучаемых фотонов фотолуминесцирующими *нк*-Si таким образом, что положение максимума спектра

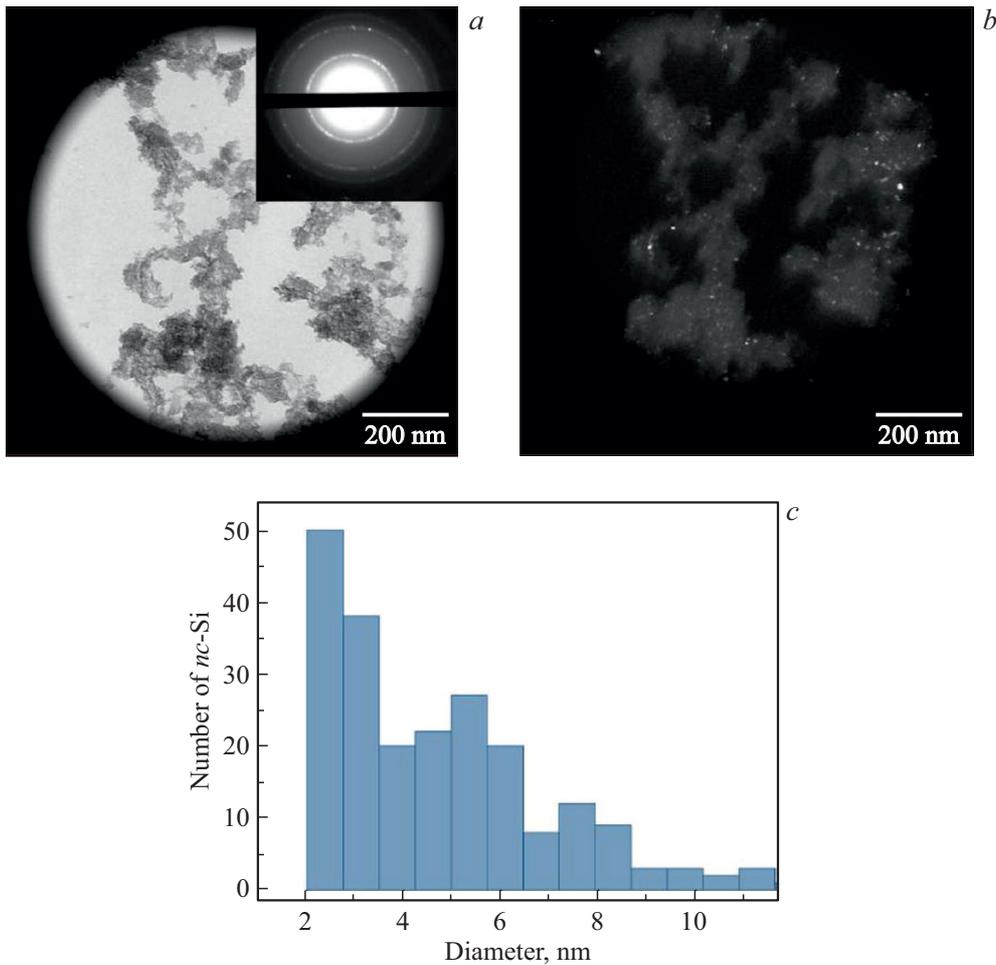


Рис. 1. Светлопольная ПЭМ-микрофотография КНЧ (а, на вставке — картина дифракции электронов от КНЧ), темнопольная ПЭМ-микрофотография КНЧ (b, белые пятна соответствуют *нк*-Si) и гистограмма распределения числа *нк*-Si (*nc*-Si) в зависимости от их диаметра (c).

ФЛ, E , связано со средним размером *нк*-Si, d , согласно эмпирической формуле [25]

$$E(d) = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}}, \quad (1)$$

где E_0 — ширина запрещенной зоны в *c*-Si. Таким образом, сдвиг максимума спектра в коротковолновую область отражает уменьшение среднего диаметра *нк*-Si.

Вычисленные по формуле (1) средние размеры нанокристаллов составляют 3.2 нм для начальных образцов и не изменяются после их инкубации в воде. Однако инкубация в PBS приводит к уменьшению размеров нанокристаллов до 2.6 нм.

При этом, как видно из вставки к рис. 2, интенсивность ФЛ существенно увеличивается после инкубации КНЧ в воде, что свидетельствует о пассивации центров безызлучательной рекомбинации ФЛ. После инкубации в PBS, напротив, интенсивность ФЛ значительно уменьшается, что может свидетельствовать как об образовании новых центров безызлучательной рекомбинации экситонов [26], так и о растворении *нк*-Si.

На рис. 3 представлены спектры КРС исходных КНЧ, а также после 24 ч инкубации в воде и PBS при 37°C.

В исходных суспензиях КНЧ наблюдается характерная для нанокристаллического кремния линия рассеяния с положением максимума, сдвинутого на величину $\Delta\omega$ относительно 520.5 cm^{-1} , соответствующая продольным колебаниям оптических фононов (ТО) в *c*-Si (показано штриховой линией на рис. 3). Такой низкочастотный сдвиг КРС происходит из-за квантового ограничения фононов, возникающего в нанокристаллах малых размеров, и связан с их диаметром d соотношением [27]

$$\Delta\omega = -52.3 \left(\frac{0.543}{d} \right)^{1.586}. \quad (2)$$

Вычисленные по формуле (2) значения d составляют: 5.5 нм для исходных *нк*-Si, 3.3 нм после инкубации в воде, после инкубации в PBS сигнала КРС не обнаружено. Отметим, что оценки размеров *нк*-Si, полученные методами КРС и ФЛ, могут различаться, так как распределение *нк*-Si по размерам в КНЧ достаточно широкое,

а вклады $нк$ -Si с разными размерами в интенсивности спектров обоих типов могут различаться на порядки. Тем не менее представленные данные КРС позволяют утверждать, что при инкубации в воде происходит незначительное окисление поверхности, сопровождающееся незначительным уменьшением размеров нанокристаллов, в то время как инкубация в PBS приводит к быстрому растворению наночастиц.

На основе полученных экспериментальных результатов предлагается феноменологическая модель растворения КНЧ (схематически показана на рис. 4). Поверхность $нк$ -Si после изготовления покрыта слоем SiO_2 , образование которого в процессе МСХТ сопровождается появлением дефектов типа оборванных кремни-

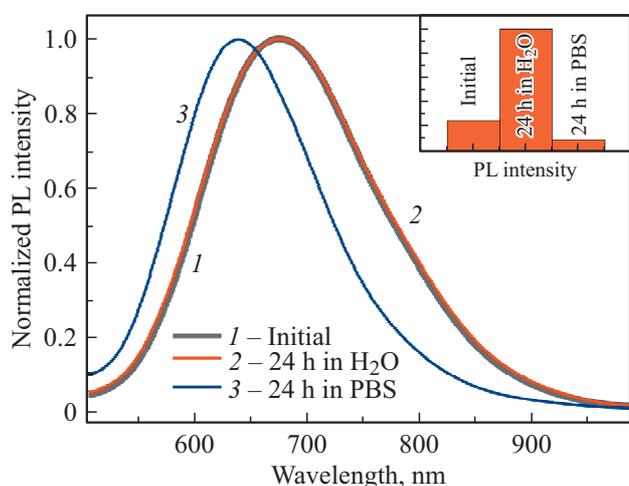


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции (PL) КНЧ: исходный, спустя 24 ч инкубации в диализных мешках в воде и в PBS при 37°C. На вставке — соответствующие относительные интенсивности сигналов ФЛ.

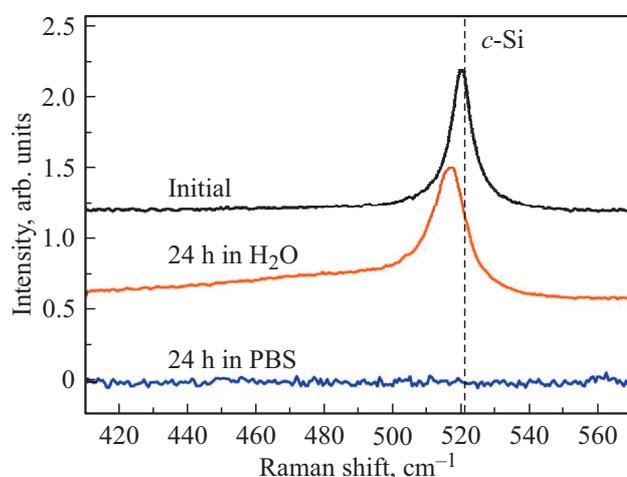


Рис. 3. Спектры КРС КНЧ: исходный, спустя 24 ч инкубации в диализных мешках в воде и в PBS при 37 °С. Штриховой вертикальной линией показано положение максимума КРС c -Si.

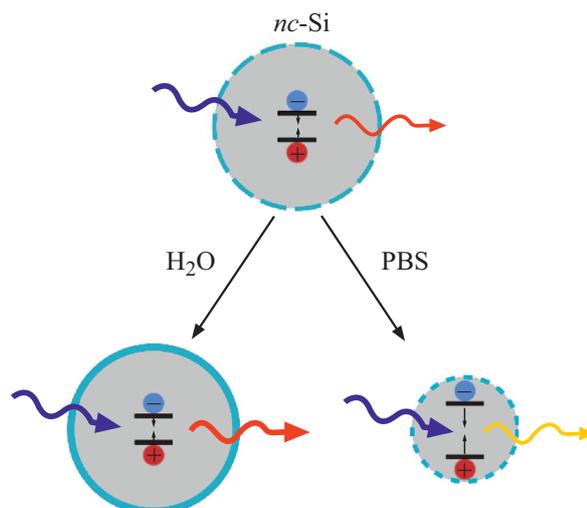


Рис. 4. Механизм растворения $нк$ -Si (nc -Si) в воде и PBS. Вверху — исходный $нк$ -Si. Показаны оксидная оболочка, наличие дефектов на поверхности нанокристалла, слой аморфного оксида кремния. Левые стрелки — возбуждающее излучение, правые — эмиссия; „-“ и „+“ — электроны и дырки: экситоны, возникающие при фотовозбуждении $нк$ -Si. Показаны также уровни энергии носителей заряда, энергетический зазор между которыми увеличивается в $нк$ -Si в PBS. Короткие вертикальные стрелки — рекомбинация электронов и дырок в $нк$ -Si.

евых связей, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации экситонов (электронно-дырочных пар, образующихся при фотовозбуждении $нк$ -Si), поэтому эффективность ФЛ свежеприготовленных КНЧ мала (см. изображение $нк$ -Si в верхней части рис. 4). Инкубация в воде (нижняя левая часть рис. 4) приводит к пассивации дефектов, что в свою очередь приводит к росту интенсивности ФЛ. При этом сформированная оксидная оболочка достаточно стабильна и размер $нк$ -Si меняется относительно слабо при их дальнейшей инкубации в воде, о чем свидетельствует сохранение интенсивного сигнала КРС.

Механизм растворения КНЧ в PBS иной (см. нижнюю правую часть рис. 4). В этом случае происходит формирование слоя аморфного оксида кремния, который в солевом растворе растворяется значительно быстрее, чем в деионизованной воде [20,21,28]. В результате эффективность ФЛ падает, а средний размер $нк$ -Si быстро уменьшается в процессе растворения. Уменьшение размера $нк$ -Si приводит к сдвигу спектра ФЛ в коротковолновую область.

4. Заключение

В работе выявлены основные механизмы растворения кремниевых наночастиц, полученных измельчением пористых кремниевых нанонитей, в воде и в PBS. Различия химических свойств растворов обуславливают существенные различия в механизмах растворения наноча-

стиц. Полученные наночастицы имеют пористую структуру, состоят из нанокристаллов кремния с размерами 2–10 нм и пор. Показано, что в воде деградация наночастиц происходит медленно, при этом оксидная оболочка нанокристаллов как сохраняет их средний размер, так и увеличивает эффективность их фотолюминесценции за счет создания барьерного слоя и пассивации центров безызлучательной рекомбинации экситонов.

В PBS формирования стабильной оксидной оболочки нанокристаллов не происходит из-за быстрого растворения аморфного оксида кремния в солевом растворе. В результате эффективность фотолюминесценции снижается, а средний размер нанокристаллов быстро уменьшается, и почти полная деградация наночастиц наблюдается уже через 24 ч при 37°C.

Полученные результаты перспективны для разработки биodeградируемых систем доставки лекарств на основе кремниевых наночастиц, так как описывают новые механизмы их растворения в различных модельных биологических жидкостях.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90122 и РНФ № 19-72-10131.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Canham. *Faraday Discussions*, **222**, 10 (2020).
- [2] M.J. Sailor. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications* (N.Y., John Wiley & Sons, 2012).
- [3] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Engin. B*, **69–70**, 11 (2000).
- [4] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4834 (2002).
- [5] M.B. Gongalsky, A.Yu. Kharin, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, J. Jeong, H. Lee, B.H. Chung. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 446 (2012).
- [6] V.A. Sivakov, F. Voigt, A. Berger, G. Bauer, S.H. Christiansen. *Phys. Rev. B*, **82**, 125446 (2010).
- [7] F. Voigt, V. Sivakov, V. Gerliz, G.H. Bauer, B. Hoffmann, G.Z. Radnoczi, B. Pecz, S. Christiansen. *Phys. Status Solidi A*, **208** (4), 893 (2011).
- [8] K.Q. Peng, Y.J. Yan, S.P. Gao, J. Zhu. *Adv. Mater.*, **14** (16), 1164 (2002).
- [9] В.А. Георгобiani, К.А. Гончар, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **49** (8), 1050 (2015).
- [10] E. Tolstik, L.A. Osminkina, D. Akimov, M.B. Gongalsky, A.A. Kudryavtsev, V.Yu. Timoshenko, R. Heintzmann, V. Sivakov, J. Popp. *Int. J. Mol. Sci.*, **17** (9), 1536 (2016).
- [11] L.A. Osminkina, V.A. Sivakov, G.A. Mysov, V.A. Georgobiani, U.A. Natashina, F. Talkenberg, V.V. Solovyev, A.A. Kudryavtsev, V.Yu. Timoshenko. *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 463 (2014).
- [12] G. Irmer. *J. Raman Spectrosc.*, **38** (6), 634 (2007).
- [13] K.W. Adu, H.R. Gutierrez, U.J. Kim, G.U. Sumanasekera, P.C. Eklund. *Nano Lett.*, **5** (3), 409 (2005).
- [14] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.*, **39** (5), 625 (1981).
- [15] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.*, **58** (10), 739 (1986).
- [16] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. *Appl. Phys. Lett.*, **52** (20), 1675 (1988).
- [17] A. Compaan, M.C. Lee, G.J. Trott. *Phys. Rev. B*, **32** (10), 6731 (1985).
- [18] J.-H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor. *Nature Materials*, **8**, 331 (2009).
- [19] P.V. Maximchik, K. Tamarov, E.V. Sheval, E. Tolstik, T. Kirchner-Tolstik, Z. Yang, V. Sivakov, B. Zhivotovsky, L.A. Osminkina. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **5** (11), 6063 (2019).
- [20] E. Tolstik, L.A. Osminkina, C. Matthäus, M. Burkhardt, K.E. Tsurikov, U.A. Natashina, V.Y. Timoshenko, R. Heintzmann, J. Popp, V. Sivakov. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **12** (7), 1931 (2016).
- [21] M.B. Gongalsky, U.A. Tsurikova, C.J. Storey, Y.V. Evstratova, A.A. Kudryavtsev, L.T. Canham, L.A. Osminkina. *Faraday Discussions*, **222**, 318 (2020).
- [22] M.B. Gongalsky, A.P. Sviridov, Yu.I. Bezsudnova, L.A. Osminkina. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **190**, 110946 (2020).
- [23] A.G. Cullis, L.T. Canham. *Nature*, **353**, 335 (1991).
- [24] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [25] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard. *Phys. Rev. B*, **62**, 15942 (2000).
- [26] H.J. von Bardeleben, M. Chamorro, A. Grosman, V. Morazzani, C. Ortega, J. Siejka, S. Rigo. *J. Luminesc.*, **57** (1–6), 39 (1993).
- [27] J. Zi, K. Zhang, X. Xie. *Phys. Rev. B*, **55**, 9263 (1997).
- [28] M.B. Gongalsky, J.V. Kargina, J.F. Cruz, J.F. Sánchez-Royo, V.S. Chirvony, L.A. Osminkina, M.J. Sailor. *Front. Chem.*, **7**, 165 (2019).

Редактор Л.В. Шаронова

Quantum confinement effect in silicon nanocrystals upon their dissolution in model biological fluids

M.B. Gongalsky¹, U.A. Tsurikova¹, K.A. Gonchar¹,
G.Z. Gvindgillia¹, L.A. Osminkina^{1,2}

¹ Lomonosov Moscow State University
(Department of Physics),
119991 Moscow, Russia

² Institute for Biological Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
142290 Pushchino, Moscow Region, Russia

Abstract We studied the mechanisms of dissolution of porous silicon nanoparticles (PSiNPs) during their incubation in model liquids, i.e. water and phosphate buffered saline (PBS), at 37°C. The methods of transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) spectroscopy, and Raman spectroscopy were used. According to TEM images, PSi NPs consist of silicon nanocrystals (*nc*-Si) 2–10 nm in size and pores. It is shown that incubation of PSiNPs in water leads to enhancement of their PL, accompanied by a slight decrease in the size of *nc*-Si, which is associated with the passivation of defects and stabilization of the oxide shell of nanocrystals. During incubation in PBS, a significant quenching of PL and disappearance of the PSiNPs Raman signal took place. That indicates rapid dissolution of PSiNPs. We presented phenomenological model describing how quantum-confinement effect affects properties of *nc*-Si during their dissolution.