

Фотолюминесценция и оптические свойства наночастиц, формируемых методом лазерной абляции пористого кремния

А. В. Скобёлкина^{1,*}, Ф. В. Кашаев¹, А. В. Колчин¹, Т. П. Каминская², С. В. Заботнов¹,
Л. А. Головань¹, Д. А. Логинова^{3,4}, А. В. Хилов³, П. Д. Агрба⁴, М. Ю. Кириллин³

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет*

¹*кафедра общей физики и молекулярной электроники*

²*кафедра общей физики*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

³*Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. Ульянова, д. 46*

⁴*Нижегородский Государственный Университет имени Н. И.*

Лобачевского. Россия, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

(Статья поступила 15.05.2018; Подписана в печать 26.09.2018)

Последовательным использованием методов электрохимического травления и пикосекундной лазерной абляции в дистиллированной воде, этаноле и жидком азоте получены наночастицы кремния. Ансамбли наночастиц, сформированных в двух последних случаях, проявляют эффективную фотолюминесценцию с пиком, попадающим в диагностическое окно прозрачности биоткани (700–1300 нм). Методом спектрофотометрии исследованы оптические характеристики суспензий полученных кремниевых наночастиц. Показано, что рассматриваемые суспензии обладают коэффициентами рассеяния света, достаточными для их использования в качестве контрастирующих агентов в методе оптической когерентной томографии.

PACS: 79.20.Eb, 68.37.Ps, 78.55.-m, 61.46.+w

УДК: 539.217.1, 538.958, 537.533.35

Ключевые слова: импульсная лазерная абляция, кремниевые наночастицы, пористый кремний, атомно-силовая микроскопия, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция, спектрофотометрия, оптическая когерентная томография.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы усиливается интерес к применению кремниевых наночастиц (КНЧ) для диагностики и лечения различных заболеваний, имплантологии, биомолекулярного скрининга [1–8]. Это обусловлено относительно высокими биосовместимостью, биодоступностью, биodeградируемостью и низким уровнем токсичности кремния [5, 8]. Для указанных целей достаточно перспективным материалом представляется пористый кремний (ПК), состоящий из нанокристаллов кремния, разделенных нанопорами. Размеры нанокристаллов и нанопор обычно сравнимы в пределах одного образца и варьируются от единиц до сотен нанометров в зависимости от режима формирования. Благодаря большой удельной площади поверхности (до 800 м²/г) [2] пористые структуры могут вмещать органические молекулы, что представляет несомненный интерес для адресной доставки лекарственных препаратов [3]. Кремниевая матрица с порами может применяться в качестве каркаса для создания костных имплантатов [4]. Кроме того, в ПК возможно проявление квантово-размерных эффектов, приводящих к эффективной фотолюминесценции (ФЛ) в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Пик ФЛ при определенных условиях изготовления попадает в диагностиче-

ское окно прозрачности биотканей (700–1300 нм), что позволяет использовать рассматриваемые КНЧ в качестве ФЛ-маркеров в живых организмах для диагностики различных заболеваний [3, 5, 6].

В общем случае свойства КНЧ существенным образом зависят от способа и технологических параметров их изготовления. Так ПК обычно формируется методом электрохимического травления [9, 10]. Структурные свойства изготовленных образцов ПК (диаметры пор и кремниевых остатков, степень пористости и толщина пористого слоя) можно варьировать путем изменения параметров синтеза, таких как концентрация кислоты в электролите, плотность тока и длительность травления, тип проводимости и уровень легирования исходной подложки монокристаллического кремния [9, 11]. Непосредственное получение порошков КНЧ для биомедицинских применений из пленок происходит механическим измельчением. Преимуществами данного метода являются большой выход продукта, относительно низкая стоимость и технологичность методики. Однако полученные таким способом наночастицы имеют относительно большой размер (обычно более 100 нм) и дисперсию по размеру, что ограничивает возможности их адресной доставки в биомедицинских приложениях.

Еще одной перспективной технологией формирования КНЧ для биомедицинских приложений, является лазерная абляция кремния [12]. В этом методе формирование КНЧ происходит путем агломерации продуктов абляции облучаемой мишени в буферной жидкости или газе [13, 14]. Варьирование параметров лазерного излучения, таких как длина волны, длительность

*E-mail: snastya.19996@mail.ru

и плотность энергии лазерных импульсов, частота их повторения, а также подбор соответствующей буферной среды позволяют контролировать размер, степень кристалличности и концентрацию наночастиц. В частности, в случае абляции в жидкостях данный метод позволяет получать готовые суспензии, которые удобно транспортировать и вводить в организм [8]. Сформированные наночастицы при соответствующих условиях абляции являются химически чистыми, что выгодно отличает данный метод от электрохимического травления, для которого неизбежно присутствие остаточных продуктов химических реакций. Недостатком метода лазерной абляции является, как правило, относительно малый выход КНЧ по сравнению с методом электрохимического травления при аналогичных затратах времени и производственных ресурсов.

Для устранения недостатков обоих указанных методов в настоящей работе используется подход, заключающийся в последовательном применении методов электрохимического травления и импульсной лазерной абляции кремния в воде, этаноле и жидком азоте. Увеличение числа КНЧ, формируемых в процессе абляции ПК по сравнению с облучением монокристаллического кремния достигается существенным (до двух порядков) снижением порога абляции для случая ПК [15].

В работе проводится комплексный анализ структурных и оптических свойств изготавливаемых таким образом КНЧ методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), комбинационного рассеяния света (КРС), спектрофотометрии, измерения спектров и кинетики ФЛ. Приводится оценка возможностей применения полученных наночастиц в качестве ФЛ-маркеров, а также контрастирующих агентов в методе оптической когерентной томографии (ОКТ).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве исходного материала были выбраны пластины монокристаллического кремния p -типа с ориентацией поверхности [100] с различными величинами удельного сопротивления: $\rho_{\text{мезо}} = 1 - 23 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ и $\rho_{\text{микро}} = 1 - 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ для формирования слоев мезо- и микропористого кремния соответственно. На подготовительном этапе пластины помещались поочередно на 30 с в ацетон для очищения от органических соединений и затем на 30 с в плавиковую кислоту для удаления пленки естественных оксидов. Электрохимическое травление подготовленных таким образом подложек кремния происходило в электролите, представляющем собой водный раствор плавиковой кислоты и этанола в объемном соотношении $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:3:5$. Время травления варьировалось от 5 до 30 мин, плотность тока травления в гальваностатическом режиме составляла 25 или 74 $\text{мА}/\text{см}^2$ (табл. I).

Далее, путем импульсной лазерной абляции в дистиллированной воде, этаноле и жидком азоте проис-

ходило формирование суспензий КНЧ. Облучение мишеней ПК производилось пикосекундным лазером на кристалле Nd:YAG EKSPLA PL2143A (длина волны — 1064 нм, длительность и энергия импульса — 34 пс и 1 мДж соответственно, частота повторения импульсов — 10 Гц, время экспозиции — 15–60 мин). Излучение фокусировалось на образец линзой с фокусным расстоянием $F=50 \text{ мм}$. Диаметр лазерного пятна составлял 0.1 $\mu\text{м}$. В случае абляции в жидкостях кремниевые мишени помещались в ячейку из химически инертного материала с рабочим объемом 15 мл, которая заполнялась дистиллированной водой или этанолом. В процессе абляции осуществлялось перемешивание данных жидкостей с помощью магнитной мешалки для предотвращения накопления продукта абляции на поверхности мишени в области воздействия лазерного луча. Для абляции в жидком азоте мишень помещалась в сосуд Дьюара без крышки, в который заводилось и фокусировалось лазерное излучение.

Для определения распределения по размерам аблированных частиц ПК проводился анализ изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа ND-MDT SolverPRO. Полученные гистограммы сравнивались с данными, полученными с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40. Спектры КРС были измерены с использованием рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR 800 при возбуждении He-Ne лазером с длиной волны 632 нм. Спектры и кинетика ФЛ КНЧ возбуждались второй гармоникой (532 нм) того же Nd:YAG-лазера, что использовался для абляции. Спектры ФЛ регистрировались спектрографом SpectraPro 2500i. По данным ФЛ с различным временем задержки сигнала были получены кинетики ФЛ.

Определение оптических свойств суспензии исследуемых наночастиц аблированного ПК проводилось в спектральном интервале 400–1000 нм на основе спектрофотометрических измерений — спектров коллимированного (T_C) и диффузного (T_D) пропускания, а также диффузного отражения (R_D). Измерения проводились для суспензий КНЧ, помещенных в кварцевую кювету с расстоянием между стенками 5 мм с использованием спектрофотометра Analytik Jena SPECORD 250, оснащенного интегрирующей сферой.

Восстановление коэффициентов поглощения μ_a и рассеяния μ_s , фактора анизотропии g из измеренных спектральных характеристик производилось по таблице поиска, созданной с помощью моделирования методом Монте-Карло [16]. В результате серии численных экспериментов для различных комбинаций μ_a , μ_s , g была построена таблица поиска, связывающая коэффициенты T_C , T_D , R_D с коэффициентами μ_a , μ_s , g .

Эксперименты по визуализации фантомов биоткани с помощью ОКТ в присутствии КНЧ, служащих контрастирующими агентами, проведены с помощью системы «ОКТ-1300Е» (центральная длина волны зондирования 1300 нм, ИПФ РАН, Биомедтех, Россия). В качестве фантома биологической ткани использовался

Таблица I: Характеристики исследуемых суспензий с кремниевыми наночастицами; удельные сопротивления ρ и плотности тока травления j исходных подложек; использовавшиеся для абляции буферные среды; значения коэффициентов поглощения μ_a и рассеяния μ_s света, фактора анизотропии рассеяния g

Образец	Удельное сопротивление ρ , Ом·см	Плотность тока травления j , мА/см ²	Буферная среда	Коэффициент поглощения μ_a , мм ⁻¹	Коэффициент рассеяния μ_s , мм ⁻¹	Фактор анизотропии g для длины волны 800 нм
1	0.001–0.005	74	Вода	0.002	0.045	0.39
2	0.001–0.005	74	Этанол	0.0001	0.147	0.64
3	0.017–0.023	74	Вода	0.005	0.08	0
4	0.017–0.023	74	Этанол	0.0004	0.127	0.39
5	1–20	25	Вода	0.002	0.056	0.29
6	1–20	25	Этанол	0.002	0.061	0.37

0.3% агаровый гель, на поверхность которого наносились капли суспензий с кремниевыми наночастицами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь с целью анализа возможности использования КНЧ, формируемых методом лазерной абляции ПК, в качестве ФЛ-маркеров были исследованы ансамбли наночастиц, полученных из микропористого кремния, поскольку данный материал в большинстве случаев демонстрирует более эффективную ФЛ нанокристаллов размером несколько единиц нанометров по сравнению с мезопористым кремнием, обычно состоящим из нанокристаллов с размерами 10–50 нм.

Анализ АСМ-изображений КНЧ, полученных последовательным использованием методов электрохимического травления и пикосекундной лазерной абляции в дистиллированной воде, этаноле и жидком азоте, выявил наличие фракции наночастиц размером менее 20 нм (рис. 1), 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 и жидком азоте доля таких частиц больше по сравнению с абляцией в воде. Данная особенность может свидетельствовать как о меньшей эффективности агломерации в наночастицы продуктов абляции в буферных средах этанола и жидкого азота по сравнению с водой, так и о возникновении фракции частиц с относительно крупными размерами (от 65 до 100 нм) в последнем случае за счет возможной коагуляции КНЧ в агломераты. Наличие фракции крупных агломератов КНЧ подтверждается также данными РЭМ (рис. 2,а). Также, согласно результатам, полученным методом РЭМ для всех типов КНЧ, последние имеют гладкую без заметных поверхностных шероховатостей, близкую к сферической форму, что, по нашему мнению, должно способствовать введению частиц в биологические ткани с минимальными механически-

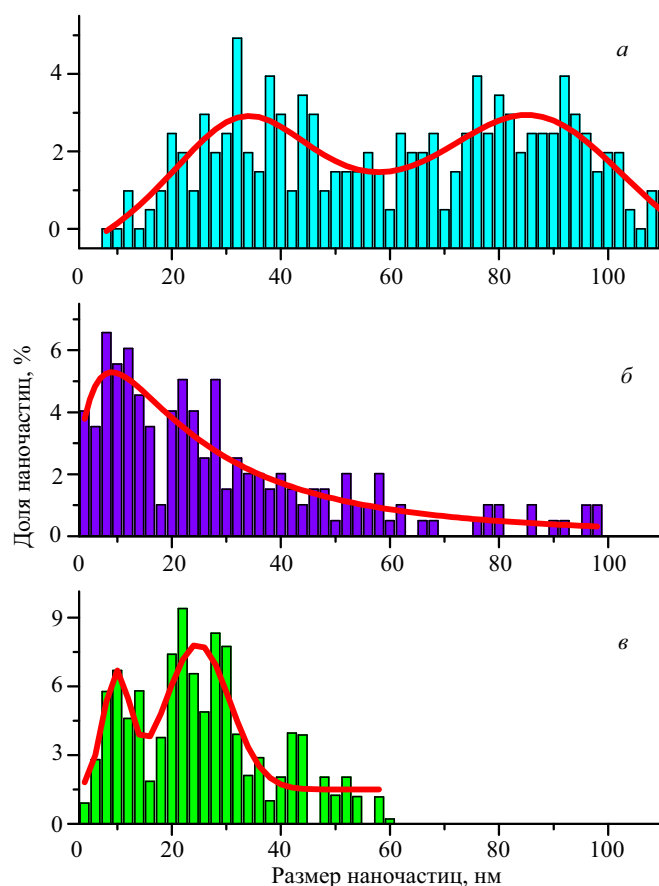


Рис. 1: Распределение по размерам КНЧ, сформированных абляцией микропористого кремния: а — в воде, б — в этаноле, в — в жидком азоте

ми повреждениями последних.

Анализ данных спектроскопии КРС (рис. 2,б) свидетельствуют о наличии кристаллической фазы кремния, соответствующей волновому числу 520 см⁻¹, и аморфной, соответствующей диапазону 480–510 см⁻¹ [17]. Спектры образцов, полученных при абляции в воде и этаноле, схожи. Наблюдается сдвиг линии аблиро-

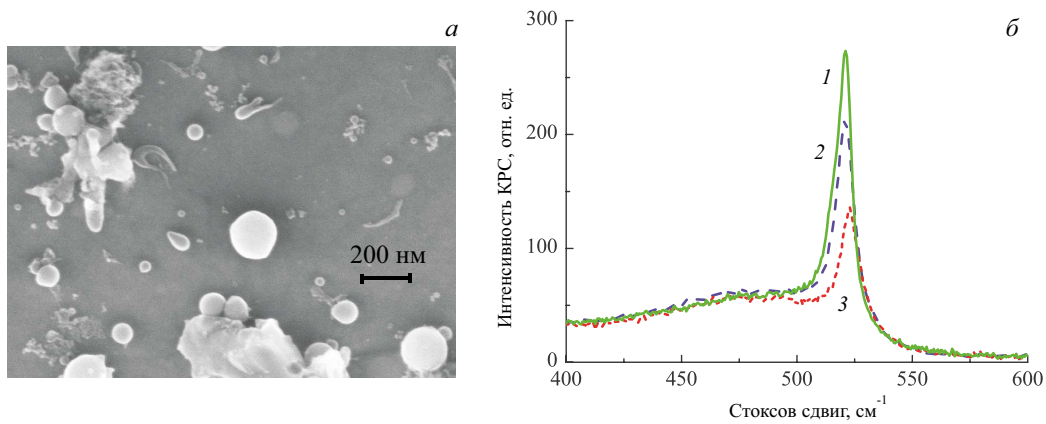


Рис. 2: *a* — РЭМ-изображение КНЧ, сформированных методом лазерной абляции микропористого кремния в воде; *б* — спектр КРС КНЧ (1 — аблированный ПК в этаноле, 2 — аблированный ПК в дистиллированной воде, 3 — исходная пленка ПК)

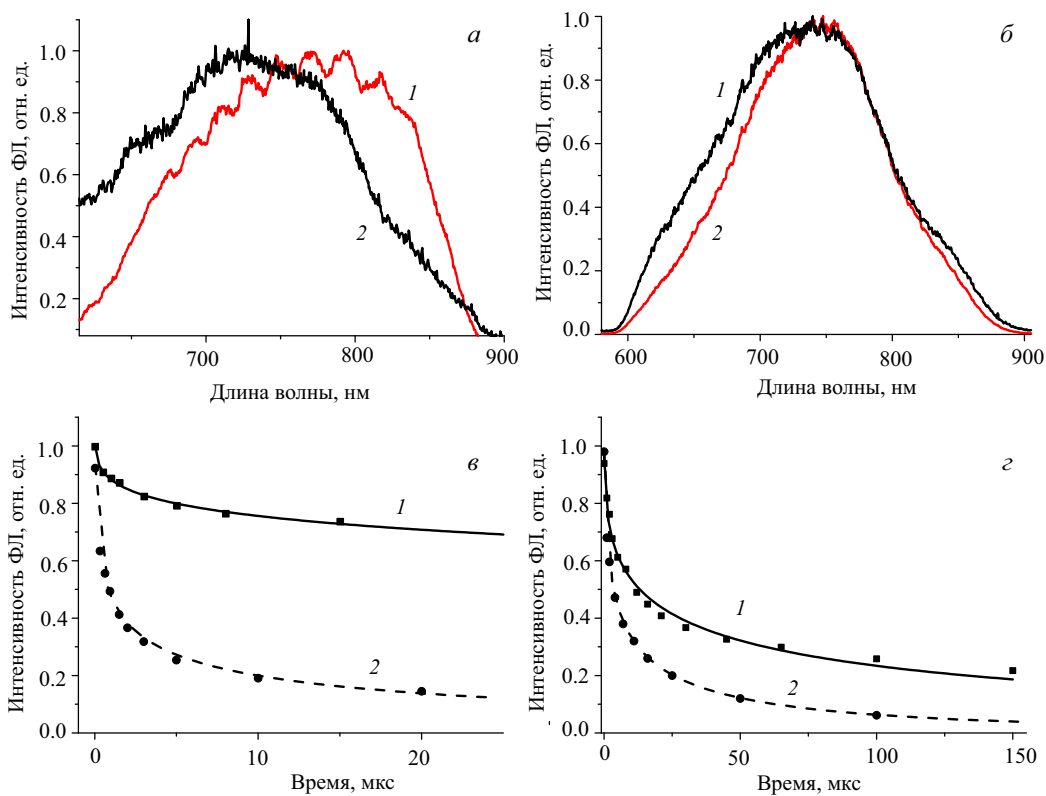


Рис. 3: *a* — Спектры ФЛ аблированного в этаноле (2) и исходного микропористого кремния (1); *б* — спектры ФЛ аблированного в жидком азоте (1) и исходной подложки микроПК (2); *в* — кинетика ФЛ КНЧ, сформированных методом лазерной абляции в этаноле (1), и исходной пленки микроПК (2); *г* — кинетика ФЛ КНЧ, сформированных методом лазерной абляции в жидком азоте (1), и исходной пленки микроПК (2)

ванных КНЧ на 2 нм в сторону меньших волновых чисел и небольшое уширение пика (на 3 нм для КНЧ, аблированных в воде, на 4 нм для КНЧ, аблированных в этаноле) по сравнению с линией для исходного микропористого кремния. Данный факт свидетельствует о наличии квантово-размерного эффекта, проявляющегося в дополнительной возможности обмена энергией между фотонами и фононами при ограниче-

нии волновой функции в кремниевых нанокристаллах преимущественно размером менее 7 нм [18].

Возможность использования полученных наночастиц в качестве ФЛ-маркеров определялась методом ФЛ спектроскопии (рис. 3, *a*, *б*). В сформированных в этаноле наночастицах обнаружена эффективная ФЛ, максимум которой находится на длине волны 720 нм и попадает в диагностическое окно прозрачности био-

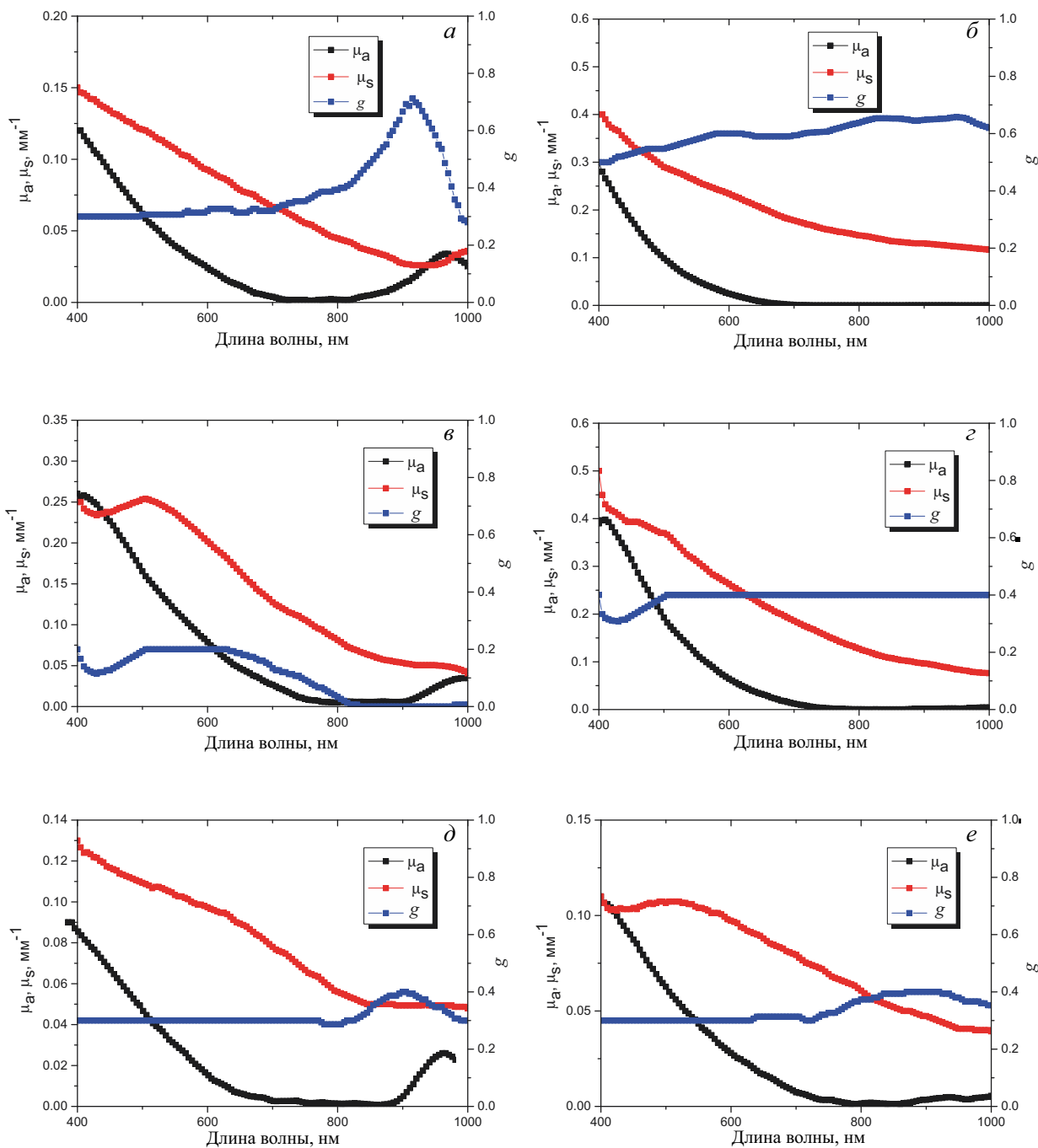


Рис. 4: Спектральные зависимости коэффициентов рассеяния μ_s и поглощения μ_a , фактора анизотропии g для *a* – образца 1 – мезопористого кремния ($\rho = 1 - 5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$), аблированного в дистиллированной воде; *б* – образца 2 – мезопористого кремния ($\rho = 1 - 5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$), аблированного в этаноле; *в* – образца 3 – мезопористого кремния ($\rho = 17 - 23 \text{ мОм}\cdot\text{см}$), аблированного в дистиллированной воде; *г* – образца 4 – мезопористого кремния ($\rho = 17 - 23 \text{ мОм}\cdot\text{см}$), аблированного в этаноле; *д* – образца 5 – микропористого кремния ($\rho = 1 - 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), аблированного в дистиллированной воде; *е* – образца 6 – микропористого кремния ($\rho = 1 - 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), аблированного в этаноле

тканей (рис. 3,а). По сравнению с ФЛ исходной пластины микропористого кремния пик ФЛ аблированных частиц сдвинут в сторону больших энергий, что дополнительно к данным КРС подтверждает наличие квантово-размерного эффекта. В данном случае за

счет ограничения волновой функции в нанокристаллах должно происходить уширение запрещенной зоны и, соответственно, увеличение энергии излучаемого фотона при межзонной ФЛ [19]. Аналогичный вид имеет спектр ФЛ для микропористого кремния

в жидком азоте, с максимумом 746 нм (рис. 3,б). Отсюда можно сделать вывод, что данные наночастицы представляют прикладной интерес для использования в качестве ФЛ-маркеров в биомедицинской диагностике. Для наночастиц, аблированных в дистиллированной воде, ФЛ не наблюдается. Возможно отсутствие ФЛ связано с возникновением большого числа кислородных и водородных дефектов, возникающих в случае абляции в воде и препятствующих межзонной ФЛ. Точный ответ на данный вопрос требует дальнейших исследований, которые в рамках данной статьи не проводились.

По результатам измерений ФЛ с различным временем задержки сигнала t изучена кинетика ФЛ $I_{PL}(t)$ в исследуемых образцах (рис. 3,в, г). Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются теоретической кривой, являющейся растянутой затухающей экспонентой:

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp \left[-(t/\tau)^b \right], \quad (1)$$

где I_0 — начальное значение интенсивности ФЛ, b — показатель экспоненты, τ — время затухания.

Предполагается, что аппроксимация по формуле (1) коррелирует с наличием во всех типах исследуемых образцов кремниевых нанокристаллов с широким распределением по размерам (см., например, рис. 1). У исходного микропористого кремния наблюдается более быстрое затухание ФЛ по сравнению с наночастицами, сформированными методом лазерной абляции микропористого кремния. Характерные времена затухания и показатели экспоненты для случая этанола: $\tau_{\text{аблированный ПК}} = 680 \pm 34$ мкс, $b = 0.237 \pm 0.012$, при этом $\tau_{\text{исходный ПК}} = 0.56 \pm 0.03$ мкс, $b = 0.242 \pm 0.012$; для жидкого азота: $\tau_{\text{аблированный ПК}} = 28.0 \pm 1.4$ мкс, $b = 0.34 \pm 0.03$, при этом $\tau_{\text{исходный ПК}} = 5.5 \pm 0.3$ мкс, $b = 0.368 \pm 0.011$. Наблюдаемая тенденция увеличения времени жизни ФЛ более чем на порядок в ансамблях кремниевых наночастиц после фрагментации методом лазерной абляции подтверждает гипотезу о том, что ФЛ в изучаемых ансамблях кремниевых нанокристаллов является межзонной, сопровождающейся излучательной рекомбинацией экситонов: при предположимом уменьшении размеров КНЧ после фрагментации энергия связи экситонов в нанокристаллах существенно увеличивается, что приводит к наблюдаемому росту времени затухания τ .

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе гибридный подход к формированию КНЧ из монокристаллического кремния последовательно методами электрохимического травления и лазерной абляции открывает новые перспективы не только по уменьшению размеров частиц, но и дополнительный выигрыш по времени затухания ФЛ с точки зрения визуализации биотканей с помощью таких ФЛ-маркеров.

Применение суспензий КНЧ в методах оптической биомедицинской диагностики требует знания их оптических свойств — коэффициентов рассеяния μ_s и поглощения μ_a и фактора анизотропии g . Информация об

оптических свойствах позволит выбрать наиболее оптимальные КНЧ для конкретных применений. В данной части исследования для получения наиболее полной картины зависимости перечисленных оптических характеристик от условий изготовления КНЧ набор суспензий был расширен аблированным мезопористым кремнием (табл. I). При этом для исследований методами спектрофотометрии и ОКТ брались суспензии, сформированные методом лазерной абляции ПК в воде и этаноле — порошки аблированного в жидком азоте ПК не изучались ввиду того, что они не являлись по своей сути готовой для подобного рода исследований суспензией.

Спектры оптических характеристик, восстановленных на основании данных спектрофотометрии, представлены на рис. 4 и в табл. I. Для всех образцов с ростом длины волны наблюдается монотонное уменьшение коэффициента поглощения μ_a до близких к нулю значений на 700 нм, связанное с уменьшением поглощения кристаллического кремния в интервале длин волн 400–1000 нм [20]. В спектре поглощения наночастиц, аблированных в дистиллированной воде (образцы 1 и 5), присутствует характерный пик в области 1000 нм, обусловленный преобладающим поглощением воды в данном диапазоне. В связи со сказанным в табл. I представлены значения коэффициентов поглощения и рассеяния света, а также фактора анизотропии для длины волны 800 нм, выбранной в качестве оптимальной с точки зрения отсутствия поглощения, присутствующего кремнию и воде.

Суспензии наночастиц обладают коэффициентом рассеяния, превышающим значения коэффициента поглощения во всем рассматриваемом диапазоне. Для образцов 4 и 6 (рис. 4,д, е) коэффициент рассеяния демонстрирует незначительное изменение в диапазоне 400–600 нм и монотонный спад в области длин волн свыше 600 нм, в то время как для остальных образцов монотонный спад наблюдается во всем диапазоне. Данный характер является комбинацией вкладов двух типов рассеяния, соответствующих разным фракциям частиц: рэлеевского рассеяния на наночастицах размером от 15 до 40 нм и рассеяния, описываемого в рамках теории Ми, на фракции более крупных частиц (от 65 до 100 нм). Согласно теории Рэлея, сечение рассеяния спадает с ростом длины волны λ по закону λ^{-4} , в то время как для рассеяния Ми зависимость от длины волны обычно является обратной квадратичной [21].

Исследования эффективности КНЧ в качестве контрастирующих агентов при применении ОКТ проводилось на агаровых фантомах. На рис. 5,а представлено ОКТ-изображение агарового геля, использованного в качестве фантома биоткани до нанесения суспензии КНЧ по аналогии с предыдущими работами [1]. На рис. 5,б-г представлены ОКТ-изображения фантома биоткани с нанесёнными на его поверхность различными суспензиями КНЧ. На рис. 5,д, е представлены ОКТ-изображения фантома биоткани с искусственными неоднородностями, имитирующими кожные поры,

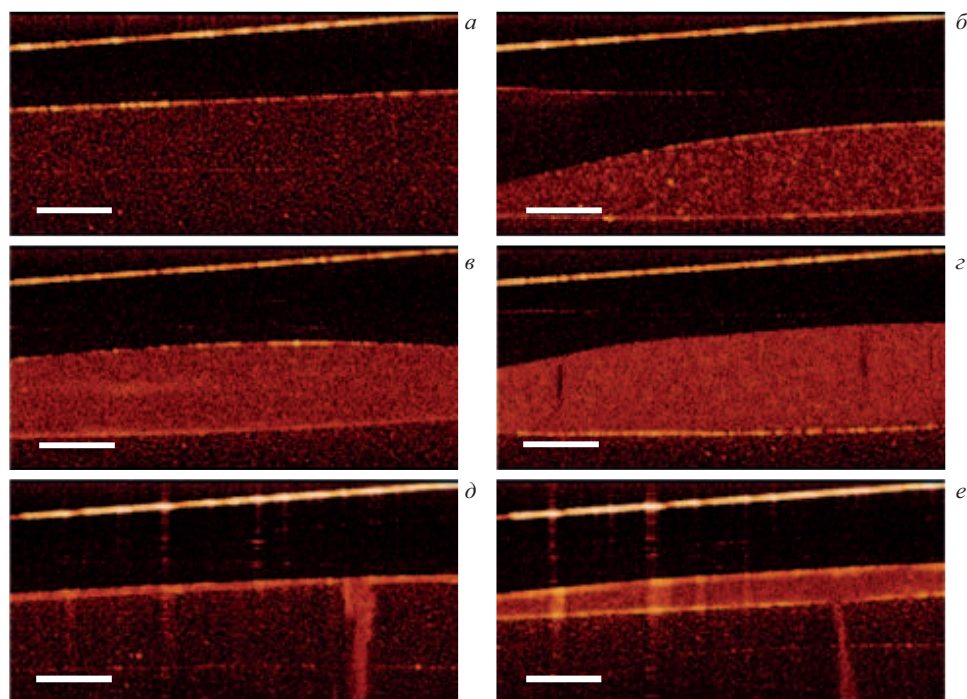


Рис. 5: ОКТ-изображение агарового геля без наночастиц (а); и с нанесёнными на него КНЧ (образцы 1 (б), 3 (в), 4 (е)); ОКТ-изображение агарового геля с искусственными неоднородностями, имитирующими поры кожи, и нанесёнными на него КНЧ (д) — образец 3, (е) — образец 4). Длина белого отрезка соответствует размеру 0.5 мм

а также с нанесёнными на его поверхность различными суспензиями КНЧ.

Как видно из рис. 5, при добавлении КНЧ увеличивается контраст изображения на границе раздела суспензия КНЧ — фантом биоткани. Присутствие наночастиц повышает уровень сигнала ОКТ благодаря локальному увеличению коэффициента обратного рассеяния. Таким образом, с помощью кремниевых наночастиц можно проводить контрастирование структурных элементов биотканей при таргетной доставке КНЧ. Количественные различия ОКТ-сигналов (в дБ) от суспензий КНЧ и агарового фантома биоткани представлены в табл. II.

Таблица II: Сравнение ОКТ-сигналов (дБ) от суспензий КНЧ и агаровых фантомов биоткани

Тип КНЧ	1	3	4
Сигнал от КНЧ, дБ	13.5	14.6	16.6
Сигнал от фантома биоткани, дБ	7.7	7.8	8.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе исследована возможность формирования наночастиц кремния в результате последовательного электрохимического трав-

ления и пикосекундной лазерной абляции. Данный метод позволяет формировать фракции КНЧ размером менее 20 нм.

Полученные наноструктуры демонстрируют эффективную ФЛ с максимумом в районе 720 нм в случае наноструктурирования методом лазерной абляции в этаноле и 740 нм – в жидком азоте. Также зарегистрировано увеличение более чем на порядок времен затухания ФЛ в аблированных КНЧ (до десятков и сотен микросекунд) по сравнению с исходными пленками ПК за счет уменьшения размеров кремниевых нанокристаллов в результате лазерной абляции. Ввиду относительно малых размеров данных КНЧ и эффективной ФЛ в диагностическом окне прозрачности биотканей полученные наночастицы перспективны для использования в качестве ФЛ-маркеров при визуализации живых организмов.

Анализ данных спектрофотометрии показал, что суспензии кремниевых наночастиц в воде и этаноле обладают высоким значением коэффициента рассеяния и могут быть использованы для контрастирования биологических и биоподобных тканей при использовании метода ОКТ.

Авторы благодарят Преснова Д. Е. за помощь в получении данных РЭМ.

Формирование наночастиц и исследование их структурных характеристик (измерения АСМ, РЭМ и КРС), а также измерения спектров и кинетик ФЛ выполнены при финансовой поддержке Российского фонда

фундаментальных исследований (грант № 18-32-00884 мол_а). Спектрофотометрические измерения и ОКТ–

исследования выполнены в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект № 0035-2014-0008).

- [1] 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 Physics*. 2015. **25**. P. 1.
- [2] Zhao Y., Rodriguez G. A., Graham Y. M., Cao T., Gaur G., Weiss S. M. *Proceedings of SPIE*. 2017. **10081**. P. 1.
- [3] Tolstik E., Osminkina L. A., Matthäus C., Burkhardt M., Tsurikov K. E., Natashina U. A., Timoshenko V. Y., Heintzmann R., Popp J., Sivakov V. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2016. **12**. P. 1931.
- [4] Parveen A., Mills D., Kuila D. *Proceedings of 2016 International Conference on Systems in Medicine and Biology*. 2016. P. 132.
- [5] Almeida P. V., Shahbazi M. A., Correia A., Mðkilð E., Kemell M., Salonen J., Hirvonen J., Santos H. A. *Future Medicine. Ltd* 2017. P. 34.
- [6] Stojanovic V., Cunin F., Durand J. O., Garcia M., Gary-Bobo M. *Journal of Materials Chemistry B*. 2016. **4**. P. 7050.
- [7] Osminkina L. A., Gongalsky M. B., Motuzuk A. V., Timoshenko V. Y., Kudryavtsev A. A. *Lasers and Optics*. 2011. **105**. P. 665.
- [8] 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. *Scientific reports*. 2016. **6**. P. 1.
- [9] Dussan A., Bertel S. D., Melo S. F., Mesa F. *PLOS One*. 2017. P. 1.
- [10] Osminkina L. A., Nikolaev A. L., Sviridov A. P., Andronova N. V., Tamarov K. P., Gongalsky M. B., Kudryavtsev A. A., Treshalina H. M., Timoshenko V. Yu. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **210**. P. 169.
- [11] Kulathuraan K., Mohanraj K., Natarajan B. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. **152**. P. 51.
- [12] Riabinina D., Durand C., Rosei F., Chaker M. *Physica Status Solidi (a)*. 2007. **204**, № 6. P. 1623.
- [13] Scharf T., Krebs H. U. *Applied Physics A Materials Science & Processing*. 2002. **75**, № 5. P. 551.
- [14] Pereira A., Cros A., Delaporte P., Georgiou S., Manousaki A., Marine W., Sentis M. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*. 2004. **79**, № 4. P. 1433.
- [15] Зоботнов С. В., Кашаев Ф. В., Шулейко Д. В., Гонгальский М. Б., Головань Л. А., Каишкаргов П. К., Логинова Д. А., Агрба П. Д., Сергеева Е. А., Кириллин М. Ю. *Квантовая электроника*. 2017. **47**, №7. С. 638.
- [16] Головань Л. А., Джунь И. О., Докукина А. Е., Зоботнов С. В., Ежов А. А., Каишкаргов П. К., Маслова Н. Е., Остапенко И. О., Панов В. И., Тимошенко В. Ю. *Известия РАН. Серия физическая*. 2009. **73**, № 1. С. 43.
- [17] Голубев В. Г., Давыдов В. Ю., Медведев А. В., Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. *Физика твердого тела*. 1997. **39**, № 8. С. 1348.
- [18] Campbell I. H., Fauchet P. M. *Solid State Communications*. 1986. **58**, № 10. P. 739.
- [19] Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю. *Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек*. Наука. СПб. 2011.
- [20] Wang H., Liu X., Zhuomin M. Zhang. *Int. J. Thermophys.* 2013. **34**, № 4. P. 213.
- [21] Матвеев А. Н. *Оптика. Высшая школа. М.* 1985.

Photoluminescence and optical properties of nanoparticles formed via laser ablation of porous silicon

A. V. Skobelkina^{1,a}, F. V. Kashaev¹, A. V. Kolchin¹, T. P. Kaminskaya², S. V. Zobotnov¹, L. A. Golovan¹, D. A. Loginova^{3,4}, A. V. Khilov³, P. D. Agrba⁴, M. Yu. Kirillin³

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics

²Department of General Physics

Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

³Institute of Applied Physics of the RAS. Nizhny Novgorod, 603950, Russia

⁴Lobachevsky State University. Nizhny Novgorod, 603950, Russia

E-mail: ^aasnastyia.19996@mail.ru

Silicon nanoparticles were produced by sequential use of techniques of electrochemical etching and picosecond laser ablation in distilled water, ethanol and liquid nitrogen. Ensembles of the nanoparticles formed in two last cases exhibit effective photoluminescence with a pronounced emission peak within biotissue optical transparency window (700–1300 nm). Optical properties of the silicon nanoparticle suspensions were reconstructed from spectrophotometry measurements. It was shown that the light scattering coefficients of these suspensions are sufficient for their use as contrast agents in optical coherence tomography.

PACS: 79.20.Eb, 68.37.Ps, 78.55.-m, 61.46.+w

Keywords: pulsed laser ablation, silicon nanoparticles, porous silicon, atomic-force microscopy, Raman scattering, photoluminescence, spectrophotometry, optical coherence tomography.

Received 15 May 2018.

Сведения об авторах

1. Скобёлкина Анастасия Владимировна — студент; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: snasty.19996@mail.ru.
 2. Кашаев Федор Владимирович — аспирант; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: kashaev.fedor@gmail.com.
 3. Колчин Александр Валерьевич — студент, тел.: (495) 939-46-57, e-mail: avkolchin@physics.msu.ru.
 4. Каминская Татьяна Петровна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-43-07, e-mail: t_p_kaminskaya@physics.msu.ru.
 5. Заботнов Станислав Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел. (495) 939-46-57, e-mail: zobotnov@physics.msu.ru.
 6. Головань Леонид Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел. (495) 939-46-57, e-mail: golovan@physics.msu.ru.
 7. Логинова Дария Андреевна — студент; тел. (831) 416-46-19, e-mail: vekfy@inbox.ru.
 8. Хиллов Александр Владимирович — аспирант; тел. (831) 416-46-19, e-mail: alhil@inbox.ru.
 9. Агрба Павел Дмитриевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел. (831) 416-46-19, e-mail: agrbapd@gmail.com.
 10. Кириллин Михаил Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел. (831) 416-46-19, e-mail: mkirillin@yandex.ru.
-