# БИОФОТОНИКА

# Мониторинг температуры наночастиц кремния в жидкости методом комбинационного рассеяния света при наносекундном импульсном лазерном возбуждении

Н.С.Покрышкин, И.Д.Кучумов, В.Г.Якунин, В.Ю.Тимошенко

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) изучен фотоиндуцированный импульсный нагрев суспензии наночастиц (НЧ) кремния при возбуждении непрерывным и импульсным наносекундным лазерным излучением. По соотношению интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент комбинационного рассеяния определены температуры НЧ и жидкости (спирта) в суспензии. Установлено, что кремниевые НЧ нагреваются сильнее окружающей жидкости, что обусловлено их более высоким коэффициентом поглощения на длине волны возбуждения. При нагреве наносекундными лазерными импульсами методом КРС регистрируется сильный кратковременный перегрев как НЧ, так и окружающей их жидкости, однако средняя по времени температура суспензии остается низкой. Полученные результаты показывают, что спектроскопия КРС является удобным бесконтактным методом одновременного мониторинга температуры как наночастиц, так и окружающей жидкой среды, что важно для биомедицинских применений наночастиц, в частности при фототермической терапии рака.

Ключевые слова: наночастицы кремния, комбинационное рассеяние, фотонагрев, измерение температуры, гипертермия.

### 1. Введение

В настоящее время активно исследуются наноструктурные формы кристаллического кремния для различных применений [1], в том числе в биомедицине [2-6]. В частности, наночастицы (НЧ) кремния обладают широким набором уникальных физико-химических свойств [1], а также являются биодеградируемыми и нетоксичными, что делает их перспективными как в терапии онкологических заболеваний [2-4], так и при использовании в качестве контрастных агентов в оптической биовизуализации [5,6]. Кроме того, кремниевые НЧ под действием лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазонов спектра могут сильно нагреваться и вызывать нагрев окружающей среды до температуры выше 42°С [7-9], что можно использовать в методе локальной фотогипертермии для уничтожения нежелательных клеток [7,8] и опухолевых тканей [9].

При использовании кремниевых НЧ в фотогипертермии важен контроль температуры непосредственно в зоне воздействия лазерного излучения. В работах [10, 11] была предложена методика бесконтактного определения температуры монокристаллического кремния через измерение отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент комбинационного рассеяния света

Поступила в редакцию 17 марта 2023 г., после доработки – 20 июля 2023 г.

(КРС). Также в работах [4, 12] продемонстрировано, что с помощью КРС возможно бесконтактное наблюдение за процессами накопления и выведения НЧ кремния в биосистемах.

Целью настоящей работы являлось исследование фотоиндуцированного нагрева диспергированных в жидкости НЧ кремния при непрерывном и импульсном лазерном возбуждении. При этом определение температуры НЧ и жидкости в зоне лазерного воздействия проводилось с помощью анализа отношения интенсивностей стоксовых и антистоксовых компонент КРС от кремниевых наночастиц и окружающей их жидкости.

#### 2. Методика эксперимента

Использованные в работе НЧ нанокристаллического кремния (nc-Si), полученные методом плазменного распыления (абляции) поликристаллического кремния в потоке аргона [13], имели сферическую форму и размеры в диапазоне от 30 до 100 нм. Концентрация НЧ в приготовленной суспензии составляла  $0.1 \pm 0.02$  г/л. В качестве жидкости использовалась водно-спиртовая смесь. Соотношение спирта и воды было подобрано экспериментально таким образом, чтобы наблюдаемые антистоксовы компоненты КРС от кремния и спирта наблюдались примерно в равной степени хорошо. В нашей работе содержание спирта и воды в приготовленной суспензии составляло по объему 60% и 40% соответственно.

Общая схема эксперимента представлена на рис.1. Лазерное излучение с помощью линзы с фокусным расстоянием 18 мм фокусировалось в кварцевую кювету, заполненную водно-спиртовой смесью с диспергированными НЧ пс-Si. В качестве источника лазерного излучения использовался непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм (мощность после прохождения линзы – до 125 мВт) или импульсно-периодический лазер с длиной волны 532 нм. В последнем случае продолжи-

Н.С.Покрышкин, В.Ю.Тимошенко. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Инженерно-физический институт биомедицины, Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2; e-mail: pokryshkin.nikolay@mail.ru

**И.Д.Кучумов, В.Г.Якунин.** Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2



Рис.1. Схема эксперимента:

I – лазерное излучение; 2 – фокусирующая линза; 3 – кварцевая кювета; 4 – водно-спиртовая суспензия пс-Si; 5 – фокус; 6 – рассеянное излучение; 7 – собирающая линза; 8 – платиновый термометр.

тельность импульсов составляла около 20 нс, частота 4.5 кГц, средняя мощность после прохождения через линзу достигала 50 мВт. Фокусировка лазерного излучения давала в перетяжке диаметр пучка около 10 мкм, интенсивность порядка 100 кВт/см<sup>2</sup> для непрерывного режима и пиковую мощность порядка 1 ГВт/см<sup>2</sup> в импульсном режиме облучения.

Кварцевая кювета частично заполнялась приготовленной водно-спиртовой суспензией пс-Si и закрывалась крышкой для предотвращения испарения. Через небольшое отверстие в крышке в кювету вводился платиновый термометр (точность измерения температуры – 0.1 °C), который устанавливался над фокусом лазерного пучка на расстоянии не более 1 мм. Рассеянное в суспензии излучение собиралось второй линзой и направлялось на КРС-спектрометр ДФС-52 (см. рис.1).

Как известно, при спонтанном КРС отношение интенсивностей стоксовой  $(I_s)$  и антистоксовой  $(I_a)$  компонент рассеяния определяется следующим отношением [10, 11]:

$$\frac{I_{\rm s}}{I_{\rm a}} = A \exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right),$$

где  $\hbar\Omega$  – энергия оптического фонона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; A – коэффициент пропорциональности, зависящий от дисперсии поглощения и отражения возбуждающего и рассеянного излучения.

Таким образом, вышеописанная схема эксперимента (рис.1) позволяет одновременно оценивать температуру как НЧ nc-Si, так и молекул окружающей жидкости в зоне лазерного воздействия по спектрам КРС, а также контролировать среднюю температуру жидкости вблизи зоны лазерного воздействия.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены спектры КРС чистого этанола и водно-спиртовой суспензии НЧ пс-Si, полученные при непрерывном возбуждении на длине волны 532 нм. В случае суспензии на представленном участке спектра наблюдаются два интенсивных пика: первый на 520 см<sup>-1</sup> – от кремниевых НЧ, второй на 880 см<sup>-1</sup> – от этанола (в случае чистого этанола наблюдается только один пик на 880 см<sup>-1</sup>). Именно эти два пика и их антистоксовы компоненты и использовались в данной работе для оценки температур НЧ и спирта.

Для нахождения коэффициента *A* в формуле (1) был проведен эксперимент по определению температуры суспензии nc-Si при воздействии непрерывным лазерным излучением, когда после установления теплового равновесия нагрев образца имеет постоянную величину и может быть проконтролирован с помощью прямых измерений платиновым термометром.

На рис.3 приведены фрагменты спектра КРС в стоксовой и антистоксовой области для суспензии nc-Si при непрерывном лазерном облучении с мощностью 75 мВт. При таком режиме лазерного воздействия по данным термометрии температура поднялась на 3.5 градуса и после установления теплового равновесия составила 297.8 К (комнатная температура составляла 294.3 К).

Таким образом, принимая температуру суспензии в зоне лазерного воздействия, близкую к 297.8 К, и исходя из соотношений  $I_s/I_a$  данного спектра ( $I_s/I_a = 45$  для этанола и  $I_s/I_a = 9.3$  для НЧ пс-Si), с помощью формулы (1) были определены значения коэффициентов *A* для линий КРС пс-Si (520 см<sup>-1</sup>) и этанола (880 см<sup>-1</sup>) в нашем эксперименте.

После получения значений коэффициента *А* мощность непрерывного излучения была повышена (до 125 мВт).



Рис.2. Спектры КРС чистого этанола (a) и суспензии nc-Si в водноспиртовой смеси ( $\delta$ ) при возбуждении в непрерывном режиме на длине волны 532 нм.



Рис.3. Спектры КРС водно-спиртовой суспензии nc-Si при непрерывном возбуждении на длине волны 532 нм (75 мВт).

Были рассчитаны значения температуры НЧ и спирта по спектрам КРС в зоне фотовозбуждения, а также получено значение средней температуры суспензии вблизи этой зоны.

Далее был осуществлен эксперимент с импульснопериодическим режимом лазерного возбуждения. При трех различных мощностях импульсно-периодического лазерного излучения были также получены спектры КРС. При импульсном воздействии соотношение  $I_s/I_a$  заметно (более чем в два раза) уменьшается по сравнению со значениями  $I_s/I_a$  в непрерывном режиме (рис.4), что указывает на значительно бо́льшие пиковые температуры при импульсном нагреве.

С использованием полученных при импульсно-периодическом возбуждении спектров КРС были рассчитаны значения температуры для nc-Si и спирта. Результаты всех прямых (термометрия) и косвенных (по спектрам КРС) измерений температуры представлены на рис.5.

При увеличении мощности непрерывного фотовозбуждения температура кремниевых НЧ поднимается сильнее, чем температура спирта, что указывает на поглощение излучения преимущественно наночастицами и существование динамического равновесия между такими «центрами поглощения» и жидкостью. В случае импульсного нагрева температура как НЧ пс-Si, так и спирта по данным КРС оказывается значительно выше и даже превышает температуру кипения водно-спиртовой смеси, которая для использованного соотношения составляет 355 К [14]. За время импульса (20 нс) кремниевые НЧ ра-



Рис.4. Спектры КР водно-спиртовой суспензии nc-Si при импульсном возбуждении на длине волны 532 нм (30 мВт).



Рис.5. Температура кремниевых наночастиц и этанола по данным КРС в зоне лазерного воздействия, а также прямые измерения температуры суспензии вблизи лазерного трека при непрерывном (a) и импульсном ( $\delta$ ) возбуждении.

зогреваются до температуры, значительно превышающей температуру кипения жидкости, в которой находятся. Также происходят быстрая передача тепла от частиц к жидкости и кратковременный локальный перегрев жидкости. Однако в нашем эксперименте визуально и акустически кипение не наблюдалось, что, по-видимому, связано с малыми временами перегрева. Измеряемая термометром температура вблизи зоны лазерного нагрева (см. рис.5) при импульсном воздействии оказывается даже ниже, чем при непрерывном. Показания термометра примерно линейно зависят от средней мощности фотовозбуждения независимо от режима, что и следовало ожидать для средней по времени температуры суспензии.

При импульсном нагреве (см. рис.5) можно отметить, что температура по данным КРС в зоне лазерного воздействия изменяется нелинейно с ростом средней мощности лазерного излучения. Данный факт может объясняться тем, что коэффициент поглощения кремния зависит от температуры. Как известно, чем выше температура кремния, тем сильнее его поглощение в видимой части спектра [15, 16]. Испытывая значительный нагрев, НЧ начинают поглощать эффективнее, что приводит к еще более сильному нагреву.

#### 4. Выводы

Таким образом, бесконтактным методом спектроскопии КРС был изучен нагрев суспензии наночастиц кремния в водно-спиртовой смеси при непрерывном и импульсно-периодическом режимах лазерного возбуждения. Установлено, что компоненты суспензии нагреваются в различной степени – кремниевые НЧ сильнее ввиду большего коэффициента поглощения. При нагреве наносекундными импульсами по спектрам КРС регистрируется сильный перегрев как НЧ, так и окружающей их жидкости выше температуры кипения последней, однако средний по времени нагрев при этом составляет незначительную величину (на 2-3 К). Отмечен нелинейный характер зависимости температуры суспензии кремниевых НЧ от мощности падающего импульсного лазерного излучения. Полученные в настоящей работе результаты могут быть полезны как для понимания динамики нагрева НЧ в жидкостях при различных режимах воздействия лазерного излучения, так и в дальнейших исследованиях кремниевых НЧ для применений в фототермической терапии. Точность косвенного измерения локальной температуры с помощью КРС может быть оптимизирована за счет подбора более подходящего оборудования и/или условий съемки. Следует, однако, отметить, что применение данного метода определения температуры затруднительно для воды (интенсивный пик КРС на частотах более 3000 см<sup>-1</sup>, а значит антистоксов пик будет на шесть порядков слабее стоксова), поэтому при изучении фотонагрева кремниевых НЧ в биообъектах удобнее использовать пики КРС окружающих тканей.

Авторы выражают благодарность А.А.Ищенко за предоставленные образцы наночастиц.

- Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslalnov L.A. Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control (Boca Raton: CRC Press, 2014).
- Osminkina L.A., Timoshenko V.Yu. Mesoporous Biomater, 3 (39), 48 (2016).
- Timoshenko V.Yu., Kudryavtsev A.A., Osminkina L.A., Vorontsov A.S., Ryabchikov Yu.V., Belogorokhov I.A., Kovalev D., Kashkarov P.K. *JETP Letters*, 83 (9), 423 (2006).
- Tamarov K.P., Osminkina L.A., Zinovyev S.V., Maximova K.A., Kargina J.V., Gongalsky M.B., Ryabchikov Yu., Al-Kattan A., Sviridov A.P., Sentis M., Ivanov A.V., Nikiforov V.N., Kabashin A.V., Timoshenko V.Yu. *Sci. Rep.*, 4, 7034 (2014).

- Tolstik E., Osminkina L.A., Matthäus C., Burkhardt M., Tsurikov K.E., Natashina U.A., Timoshenko V.Yu., Heintzmann R., Popp J., Sivakov V. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12 (7), 1931 (2016).
- Соколовская О.И., Заботнов С.В., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Куракина Д.А., Сергеева Е.А., Кириллин М.Ю. Квантовая электроника, 51 (1), 64 (2021) [Quantum Electron., 51 (1), 64 (2021)].
- Oleshchenko V.A., Kharin A.Yu., Alykova A.F., Karpukhina O.V., Karpov N.V., Popov A.A., Bezotosnyi V.V., Klimentov S.M., Zavestovskaya I.N., Kabashin A.V., Timoshenko V.Yu. *Appl. Surface Sci.*, **516**, 145661 (2020).
- Олещенко В.А., Безотосный В.В., Тимошенко В.Ю. Квантовая электроника, 50 (2), 104 (2020) [Quantum Electron., 50 (2), 104 (2020)].
- Sokolovskaya O.I., Sergeeva E.A., Golovan L.A., Kashkarov P.K., Khilov A.V., Kurakina D.A., Orlinskaya N.Y., Zabotnov S.V., Kirillin M.Y. *Photonics*, 8 (12), 580 (2021).
- 10. Balkanski M., Wallis R.F., Haro E. Phys. Rev. B, 28 (4), 1928 (1983).
- 11. Kip B.J., Meier R. J. Appl. Spectrosc., 44 (4), 707 (1990).
- Alykova A.F., Zavestovskaya I.N., Yakunin V.G., Timoshenko V.Yu. J. Phys.: Conf. Ser., 945, 012002 (2018).
- Kargina Yu.V., Perepukhov A.M., Kharin A.Yu., Zvereva E.A., Koshelev A.V., Zinovyev S.V., Maximychev A.V., Alykova A.F., Sharonova N.V., Zubov V.P., Gulyaev M.V., Pirogov Y.A., Vasiliev A.N., Ischenko A.A., Timoshenko V.Yu. *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800897 (2019).
- Rousseau R.W., Fair J.R. Handbook of Separation Process Technology (John Wiley & Sons, 1987).
- 15. Weakliem H.A., Redfield D. J. Appl. Phys., 50 (3), 1491 (1979).
- 16. Jellison G.E. Jr, Modine F.A. Appl. Phys. Lett., 41 (2), 180 (1982).