

Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния, методом фотолюминесценции

© М.Б. Гонгальский[¶], Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко

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

(Получена 6 мая 2009 г. Принята к печати 26 мая 2009 г.)

Впервые зарегистрирована люминесценция синглетного кислорода, фотосенсибилизированного микропористым кремнием, в газовой фазе при комнатной температуре. Одновременно обнаружено фотоиндуцированное увеличение фотолюминесценции дефектов на поверхности образцов в атмосфере кислорода. Показано, что механическое измельчение слоев пористого кремния приводит к уменьшению количества фотогенерируемого синглетного кислорода.

1. Введение

Исследования последних лет продемонстрировали перспективность нанокристаллов кремния (*nc-Si*) для многих применений в области микро- и оптоэлектроники, экологии, медицины [1]. Простым и доступным способом получения *nc-Si* является электрохимическое травление монокристаллических подложек Si, в результате которого на их поверхности образуются слои пористого кремния (ПК) [2]. При определенных режимах приготовления ПК представляет собой системы пересекающихся квантовых нитей и (или) относительно изолированных нанокристаллов с характерными поперечными размерами порядка нескольких нанометров. Известно, что кристаллический кремний является непрямозонным полупроводником с низким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ). В то же время ПК характеризуется эффективной экситонной фотолюминесценцией в видимом и ближнем ИК-диапазоне при комнатной температуре. Следуя пионерской работе [3], данное свойство ПК обычно объясняется излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в *nc-Si*, запрещенная зона которых увеличена вследствие квантового размерного эффекта (см. подробно в обзоре [4]). Как показали исследования последних лет, в слоях ПК происходит эффективная генерация синглетного кислорода при их фотовозбуждении [5–7]. Синглетный кислород (1O_2 , спин молекулы равен 0) (см., например, [8]) представляет собой возбужденное состояние молекулярного кислорода, который в основном состоянии триплетен (3O_2 , спин молекулы равен 1). Образование молекул 1O_2 в слоях ПК происходит в результате передачи им энергии от триплетных экситонов, фотовозбужденных в *nc-Si*. В процессе фотосенсибилизации молекула кислорода переходит сначала в возбужденное $^1\Sigma$ состояние, затем релаксирует в долгоживущее $^1\Delta$ состояние. Разности энергий между возбужденными $^1\Sigma$ и $^1\Delta$ состояниями и основным ($^3\Sigma$) состоянием равны 1.63 и 0.98 эВ соответственно [9]. Синглетный кислород широко применяется

в фотодинамической терапии онкологических заболеваний [10]. Несмотря на значительное количество работ по данной теме, до настоящего времени не было выполнено детектирование люминесценции синглетного кислорода в газовой фазе при комнатной температуре, что легло в основу настоящего исследования. Данная информация имеет принципиальное значение для возможных практических применений *nc-Si* в области медицины [11].

2. Методика эксперимента

Образцы ПК были приготовлены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния *p*-типа (100) с удельным сопротивлением 1–10 Ом·см в течение 1 ч в растворе плавиковой кислоты HF (48%) с этиловым спиртом (98%) в соотношении 1:1. При плотности тока 60 мА/см² пористость полученных образцов, определенная гравиметрическим методом [12], составила 70%. Отслаивание пленок ПК от подложки осуществлялось в режиме электрополировки [13] путем кратковременного увеличения плотности тока до 600 мА/см². Толщина образцов контролировалась с помощью микрометра и составляла 50 мкм. При высыхании на воздухе при комнатной температуре пленки ПК разрушались силами поверхностного натяжения воды до гранул с латеральным размером около 0.5 мм. Измельчение образцов производилось вручную пестиком в керамической ступке в течение 10 мин.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции исходного ПК в вакууме и в кислородной атмосфере при различном времени освещения. Наблюдаемая на данном рисунке широкая полоса ФЛ в ИК-области (показана часть спектра ФЛ) обусловлена, согласно литературным данным [14], точечными дефектами (типа оборванных связей кремния и (или) кислородных радикалов), присутствующими на развитой поверхности ПК. На фоне

[¶] E-mail: mgong@mail.ru

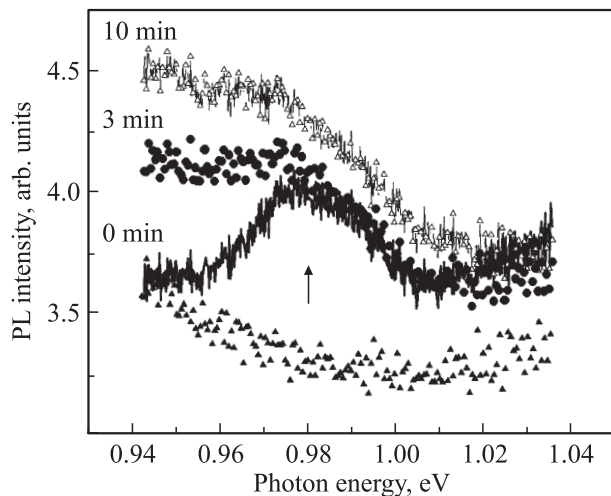


Рис. 1. Спектры люминесценции неизмельченного ПК в вакууме (заполненные треугольники) и в кислородной атмосфере: в начале облучения лазером (сплошная линия), через 3 мин (круги) и через 10 мин (пустые треугольники). Стрелкой обозначено положение линии излучения синглетного кислорода.

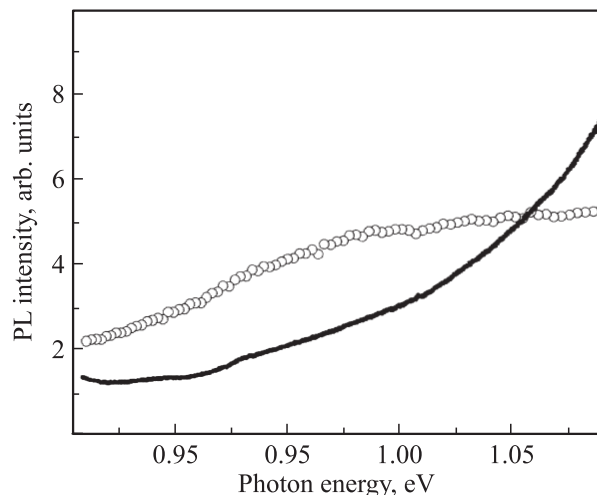


Рис. 2. ИК спектр ФЛ неизмельченного ПК в вакууме (сплошная линия) и в атмосфере кислорода (пустые круги). Спектры нормированы на спектральную чувствительность ССВ-камеры.

указанной полосы ФЛ в атмосфере кислорода наблюдается линия ФЛ, интенсивность которой I_{oxy} монотонно убывает со временем (рис. 1). Отсутствие данной линии для образцов, находящихся в вакууме, и энергетическое положение ее максимума позволяют предположить, что это спектр люминесценции синглетного кислорода. Из рис. 1 также видно, что интенсивность ФЛ дефектов ПК I_d монотонно возрастает при напуске кислорода и при дальнейшем облучении образца. На рис. 2 представлены спектры ФЛ ПК в вакууме и в кислороде в более широком диапазоне энергий фотонов, нормированные на спектральную чувствительность CCD-камеры.

Механически измельченные образцы обладают большим квантовым выходом и, следовательно, большим темпом генерации синглетного кислорода [15] (см. также рис. 5, b). Отметим, что измельченные до гранул субмикронных размеров пленки ПК являются перспективными для создания на их основе однородных суспензий с последующим применением в медицине. Субмикронные гранулы обладают высокой подвижностью в биологических тканях, поэтому способны легко проникать в клетки [16]. Отметим, что интенсивность ФЛ синглетного кислорода в измельченном ПК оказалась существенно ниже, чем в исходном образце (ср. рис. 3 и 1). На рис. 4 изображены временные зависимости интенсивностей ФЛ I_{oxy} и I_d в процессе облучения лазером

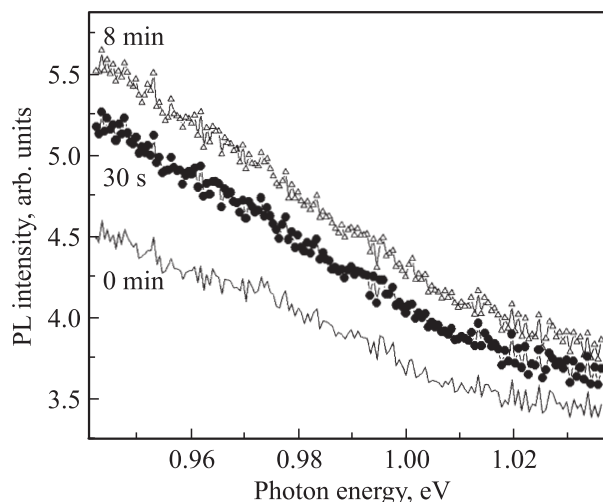


Рис. 3. Спектры люминесценции неизмельченного ПК в кислородной атмосфере в начале облучения лазером (сплошная линия), через 30 с (круги) и через 8 мин (треугольники).

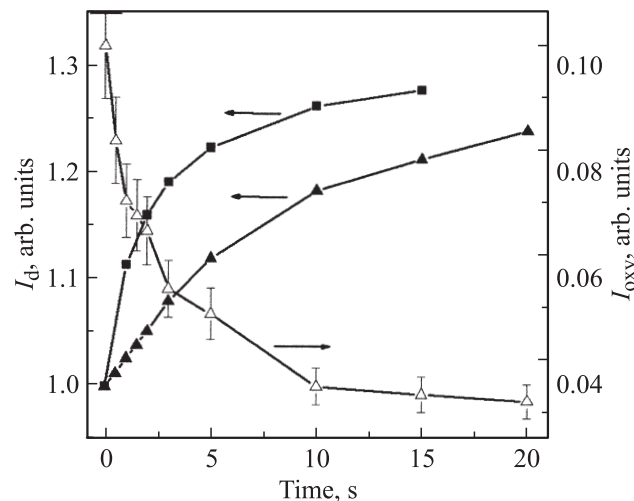


Рис. 4. Зависимость интенсивностей люминесценции дефектов I_d измельченного (заполненные квадраты) и неизмельченного (заполненные треугольники) ПК и синглетного кислорода I_{oxy} (пустые треугольники), фотосенсибилизированного в слоях неизмельченного ПК.

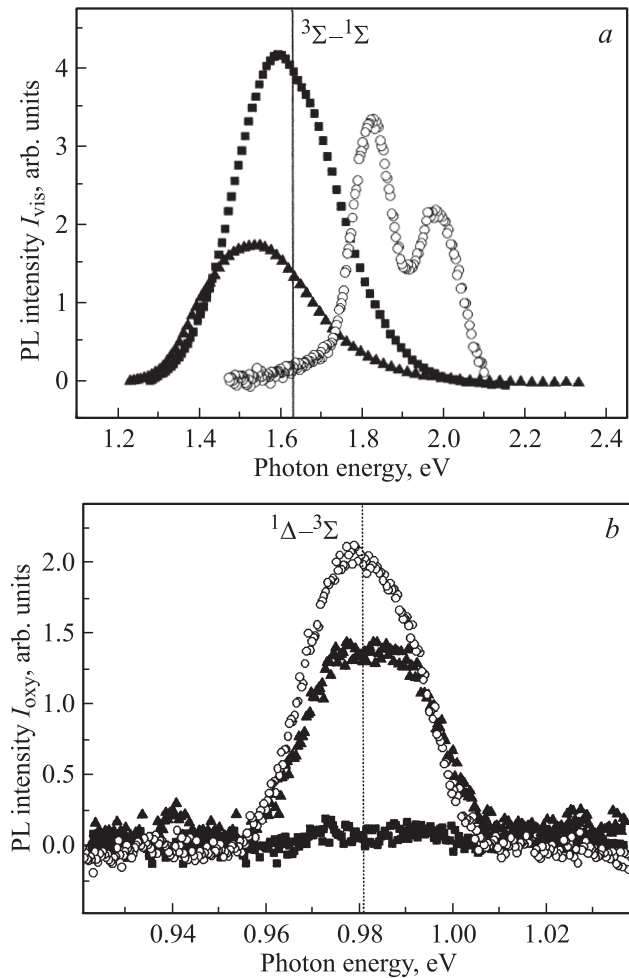


Рис. 5. *a* — спектры видимой ФЛ измельченного (квадраты) и неизмельченного (треугольники) ПК в вакууме и раствора мезопорфирина IX диметилэстера в тетрахлорметане (пустые круги). Пунктиром показана энергия, соответствующая переходу $^3\Sigma-^1\Sigma$. *b* — спектры люминесценции синглетного кислорода фотосенсибилизированного измельченным (квадраты) и неизмельченным (треугольники) ПК и мезопорфирином (пустые круги). Для наглядности полоса люминесценции дефектов вычтена из общего спектра. Пунктиром показана энергия, соответствующая переходу $^1\Delta-^3\Sigma$.

исходных и измельченных образцов. Вследствие малой величины I_{oxy} в измельченном образце (и, как следствие, большой погрешности измерения) ее зависимость от времени на рис. 4 опущена. Если предположить, что рост концентрации дефектов ПК является причиной тушения люминесценции синглетного кислорода, тогда в измельченном ПК, где этот рост происходит быстрее, тушение будет выражено сильнее, что полностью согласуется с полученными экспериментальными данными. Возможен также следующий процесс: если новые дефекты образуются в результате взаимодействия возбужденных молекул кислорода с поверхностью кремниевых нанокристаллов, тогда более высокий темп фотосенсибилизации приведет к более быстрому росту концентрации

дефектов, который в свою очередь приведет к снижению концентрации синглетного кислорода.

Полученные данные можно объяснить следующим образом: характерное расстояние между нанокристаллами в измельченном ПК меньше, чем в неизмельченном из-за более плотной упаковки нанокристаллов. В экспериментах с измельченным образцом, возможно, происходит увеличение числа актов взаимодействия молекулы кислорода с поверхностью ПК, что приводит к более эффективному тушению люминесценции синглетного кислорода в данном типе образцов.

Оценим время жизни синглетного кислорода в слоях ПК по спектрам ФЛ. Для этого рассмотрим кинетические уравнения для концентрации синглетного кислорода. Пусть I_{vis} — интенсивность видимой ФЛ ПК в вакууме (рис. 5, *a*), k — коэффициент, равный доле собираемого света, который полностью определяется конфигурацией оптической установки. Другими словами, $k = \frac{I_{vis}}{I_{full}}$, где I_{full} — полная интенсивность ФЛ, излучаемая образцом, а I_{vis} — лишь некоторая часть этого излучения, которая достигает регистрирующей аппаратуры. Рассмотрим пути дезактивации возбужденных нанокристаллов ПК, для того, чтобы определить еще одну величину, необходимую для искомой оценки. Вероятность безызлучательной дезактивации без передачи энергии молекулам кислорода (внутренняя конверсия или рекомбинация на дефекте) обозначим p_{nr} , вероятность излучательной дезактивации — p_r и вероятность безызлучательной дезактивации с генерацией синглетного кислорода — p_{oxy} . Тогда величина $\eta = \frac{p_{oxy}}{p_{oxy} + p_r}$ будет иметь физический смысл доли энергии, переданной молекулам кислорода без учета вероятности внутренней конверсии или рекомбинации на дефекте. Преимущество такого определения величины η состоит в том, что ее легко определить из эксперимента, так как она равна отношению интенсивностей видимой ФЛ в отсутствие и в присутствии молекул кислорода. Тогда темп генерации молекул синглетного кислорода можно выразить с помощью введенных величин следующим образом: $g = \eta I_{vis} k^{-1}$. Темп рекомбинации синглетного кислорода $R = k^{-1} \frac{N_{oxy}}{\tau}$, где N_{oxy} — концентрация синглетного кислорода, а τ — время его жизни. Так как в стационарном случае $g = R$, а интенсивность люминесценции синглетного кислорода $I_{oxy} \approx \frac{N_{oxy}}{\tau_r}$ (рис. 5, *b*), где τ_r — излучательное время жизни синглетного кислорода, получим

$$\eta I_{vis} = I_{oxy} \frac{\tau_r}{\tau}. \quad (1)$$

Из приведенной формулы видно, что одновременное измерение спектров ФЛ в видимой (I_{vis}) и ИК-области (I_{oxy}) с помощью одной спектральной системы и CCD-камеры позволяет получить время жизни синглетного кислорода τ . Величина η при заданных условиях известна из прямого измерения спектров ФЛ в кислороде и в вакууме и приблизительно равна 0.8 [17]. $\tau_r \approx 3800$ с в кислороде при давлении 760 Торр [18]. Важно отметить, что τ_r в кислороде и слоях ПК могут

быть различными, так как взаимодействие с поверхностью ПК может усиливать не только безызлучательный, но и излучательный путь дезактивации синглетного кислорода. Для проверки данной возможности необходимо проведение экспериментов по измерению квантового выхода люминесценции синглетного кислорода в слоях ПК. Предполагая, что указанные время τ_r в атмосфере кислорода и время в слоях ПК не отличаются, подставим все необходимые значения в (1) и получим, что $\tau \approx 15$ мс. Полученное время жизни велико по сравнению с временем жизни синглетного кислорода в биологических системах, где $\tau_{\text{био}} \approx 100$ нс [19]. Следовательно, тушение люминесценции в клетках будет главным образом определяться взаимодействием с органическими веществами, составляющими ее, а не с дефектами ПК. Правильность приведенных оценок необходимо подтвердить в дальнейших экспериментах по прямому измерению времен дезактивации синглетного кислорода с помощью время-разрешенной спектроскопии.

С точки зрения медицинских применений ПК можно рассматривать как альтернативу органическим красителям, нашедшим широкое применение, но обладающим рядом недостатков. Поэтому необходимо определить, какой из фотосенсибилизаторов более перспективен. Для этого были измерены спектры ФЛ ПК в кислороде и мезопорфирина IX (mesoporphyrin IX dimethylester), растворенного в тетрахлорметане (CCl_4), в видимой (рис. 5, а) и инфракрасной области (рис. 5, б). Из приведенных графиков видно, что фотосенсибилизационные свойства ПК и порфирина сравнимы. Отметим, что при равных величинах I_{oxy} концентрация синглетного кислорода выражается как $N_{\text{oxy}} \propto t_r$ и определяется конкретным молекулярным окружением. Так как значение τ_r в кислороде намного превосходит величину τ_r в CCl_4 (в CCl_4 $\tau_r \approx 5$ с [20]), то и величина N_{oxy} в слоях ПК существенно превосходит таковую в растворе порфирина.

4. Заключение

Таким образом, в работе впервые было представлено прямое экспериментальное доказательство процесса генерации синглетного кислорода твердотельным фотосенсибилизатором при комнатной температуре. Обнаружен эффект монотонного уменьшения концентрации синглетного кислорода при увеличении длительности лазерного облучения. Данный эффект объясняется взаимодействием молекул синглетного кислорода с поверхностью ПК. Показано, что механическое измельчение ПК приводит к ухудшению его фотосенсибилизационных свойств. Оценено время жизни синглетного кислорода в слоях ПК, равное 15 мс. Проведено сравнение фотосенсибилизационных свойств ПК с органическими фотосенсибилизаторами на примере мезопорфирина IX.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-90113) и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [2] W. Theiss. Thin Sol. Films, **276**, 7 (1996).
- [3] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [4] D. Kovalev, H. Hesklet, G. Polliski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).
- [5] D. Kovalev, E. Gross, N. Kunzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Phys. Rev. Lett., **89**, 1374011 (2002).
- [6] E. Gross, D. Kovalev, N. Kunzner, N. Diener, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Phys. Rev. B, **68**, 115405 (2003).
- [7] D. Kovalev, E. Gross, N. Diener, M. Fujii. Appl. Phys. Lett., **85**, 3590 (2004).
- [8] C. Schweitzer, R. Schmidt. Chem. Rev., **103**, 1685 (2003).
- [9] P.H. Krupenie. J. Phys. Chem. Ref. Data, **1**, 423 (1972).
- [10] J.G. Moser. *Photodynamic Tumor Therapy: 2nd and 3rd Generation Photosensitizers* (Handwood Academic Publ., Amsterdam, 1998).
- [11] В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д. Ковалев, П.К. Кашкаров. Письма в ЖЭТФ, **83**, 492 (2006).
- [12] R. Herino, G. Bomchi, K.Barla, C. Bertrand, G.L. Ginoux. J. Electrochem. Soc., **134**, 1994 (1987).
- [13] A.G. Gillis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [14] P.M. Fauchet, E. Ettegui, A. Raisanen, L.J. Brillson, F. Seiferth, S.K. Kurinec, Y. Gao, L. Tsybeskov. Res. Soc. Symp. Proc., **283**, 121 (1993).
- [15] В.А. Демин, Е.А. Константинова, М.Б. Гонгальский, П.К. Кашкаров, В.А. Радциг. ЖЭТФ, **135**, 1 (2009).
- [16] L.E. Euliss, J.A. Du Pont, S. Gratton, J. De Simone. Chem. Soc. Rev., **35**, 1095 (2006).
- [17] M. Fujii, D. Kovalev, B. Goller, S. Minobe, S. Hayashi, V.Yu. Timoshenko. Phys. Rev. B, **72**, 1 (2005).
- [18] C. Long, D.R. Kearns. J. Chem. Phys., **59**, 5729 (1973).
- [19] А.А. Красновский, мл. Биологические мембраны, **15**, 531 (1998).
- [20] A.P. Losev, I.M. Byteva, G.P. Gurinovich. Chem. Phys. Lett., **143**, 127 (1988).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence detection of singlet oxygen generated by photoexcited nanocrystals in porous silicon

M.B. Gongalsky, E.A. Konstantinova, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko

Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Physics,
119991 Moscow, Russia

Abstract Luminescence of singlet oxygen photosensitized by porous silicon powders in gas phase at room temperature has been detected for the first time. Surface defects' concentration has been found to rise in the presence of oxygen under illumination. Milling of porous silicon layers has been demonstrated to decrease quantity of photogenerated singlet oxygen.