

Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях нанокристаллов кремния

© Ю.В. Рябчиков[¶], И.А. Белогорохов*, М.Б. Гонгальский[†],
Л.А. Осминкина[†], В.Ю. Тимошенко[†]

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* ГНЦ „ГИРЕДМЕТ“,
119017 Москва, Россия

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

(Получена 13 января 2011 г. Принята к печати 21 января 2011 г.)

Измерены спектры и кинетика фотолюминесценции порошков и водных суспензий, изготовленных из слоев пористого кремния. Выявлены закономерности фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами в исследованных образцах. Проанализирована зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от давления молекулярного кислорода. Сделан вывод о возможности ее описания в рамках представлений о передаче энергии фотовозбужденных нанокристаллов кремния молекулам кислорода, адсорбированным на их поверхности с концентрацией, описываемой моделью адсорбции Ленгмюра. Обсуждаются процессы, ограничивающие эффективность фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в исследованных системах.

1. Введение

Нанокристаллы кремния (*nc-Si*) с размерами от единиц до десятков нанометров привлекают повышенный интерес в связи с их уникальными физико-химическими свойствами [1–3] и различными применениями, в том числе в биомедицине [4,5]. Пористый кремний (ПК), состоящий из *nc-Si*, обладает интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) при комнатной температуре [1], что может быть использовано как в оптоэлектронике [6], так и при создании люминесцентных меток в медицинской диагностике [7]. Проведенные ранее исследования показали, что в образцах ПК в атмосфере кислорода возможен процесс фотосенсибилизированной генерации активной формы кислорода — так называемого синглетного кислорода, что объясняется передачей энергии от экситонов, локализованных в *nc-Si*, к молекулам кислорода на их поверхности [8,9]. Эффективность генерации синглетного кислорода максимальна для нанокристаллов минимальных размеров с преимущественно водородным покрытием поверхности [10]. Было установлено, что эффективность возрастает при увеличении пористости ПК [11]. Биомедицинские эксперименты показали, что порошки на основе ПК могут быть использованы как фотосенсибилизаторы генерации синглетного кислорода для фотодинамической терапии [12]. Цель настоящей работы состояла в детальном изучении процесса генерации синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях на основе *nc-Si* при различных давлениях молекулярного кислорода.

2. Методика эксперимента

Образцы ПК формировались стандартным методом электрохимического травления [2] пластин *p-Si*:*B* (удельное сопротивление $\rho = 10–12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, ориентация поверхности [100]) в растворе $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1. Плотность тока травления составляла 50 мА/см^2 , время травления 60 мин. После окончания процесса порообразования пленки ПК отслаивались от подложки путем кратковременного увеличения плотности тока до 600 мА/см^2 . Пористость приготовленных образцов определялась гравиметрическим методом и составляла $\sim 75\%$. Далее образцы ПК механически измельчались до мелкодисперсного порошка со средним размером частиц 3–5 мкм. На основе полученных порошков были также приготовлены водные суспензии в соотношении 70 мг порошка на 15 мл дистиллированной деионизованной воды.

В данной работе измерялись спектры и кинетика ФЛ свежеприготовленных порошков и водных суспензий ПК при различных концентрациях адсорбируемых молекул кислорода. Эксперименты выполнялись для порошков в вакууме (остаточное давление 10^{-5} Торр) и в атмосфере кислорода при различных давлениях. Использовался кислород чистоты 99,99%. ФЛ возбуждалась непрерывным излучением аргонового лазера LASERKOPF L2K-432 с длиной волны $\lambda = 488 \text{ нм}$. Спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора Solar III, оснащенного охлаждаемой цифровой камерой HS-101H с ПЗС-матрицей S7031-1007 фирмы Hamamatsu. Для возбуждения ФЛ ПК при исследовании ее кинетики использовалось импульсное излучение азотного лазера с длиной волны 377 нм и длительностью импульса 10 нс.

[¶] E-mail: yuri@sci.lebedev.ru

Регистрация кинетики ФЛ осуществлялась фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R-237 с выводом сигнала на цифровой осциллограф Agilent 54642A. Эксперименты выполнялись при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ порошка ПК в вакууме и в атмосфере кислорода приведены на рис. 1. Спектр образца в вакууме (кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом в области 1.5 эВ, что в соответствии с литературными данными (см., например, работы [2,13]) указывает на средний размер *nc*-Si \sim 4 нм.

В атмосфере кислорода (см. рис. 1, кривая 2) наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ на 75% по сравнению с ее значением в вакууме. Последующее вакуумирование образца до остаточного давления 10^{-5} Торр приводит к частичному восстановлению интенсивности сигнала ФЛ до уровня 60% от своего первоначального значения (рис. 1, кривая 3). Наблюдаемые эффекты, по-видимому, связаны с образованием центров безызлучательной рекомбинации экситонов вследствие окисления поверхности *nc*-Si в атмосфере кислорода [14].

В общем случае уменьшение интенсивности ФЛ *nc*-Si в атмосфере кислорода можно объяснить, принимая во внимание два процесса, а именно:

- 1) передачу энергии от экситонов в *nc*-Si молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности нанокристаллов;
- 2) безызлучательную рекомбинацию экситонов на поверхности *nc*-Si.

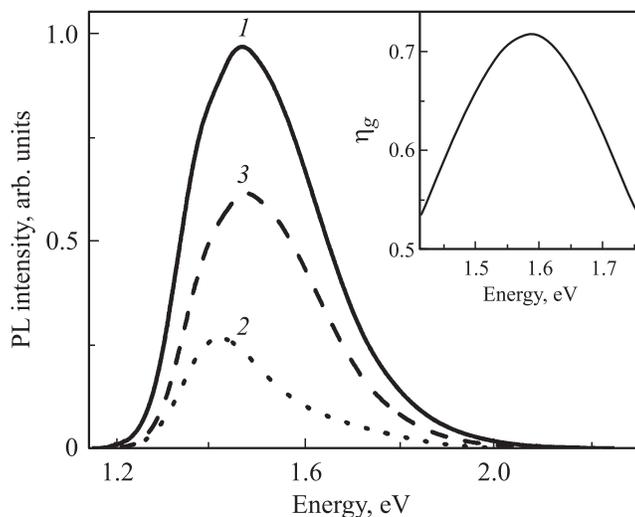


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) кремниевых нанокристаллов в ПК: 1 — в вакууме, 2 — в атмосфере кислорода при давлении 760 Торр, 3 — при последующем вакуумировании. На вставке — спектральная функция эффективности генерации η_g синглетного кислорода в порошках ПК.

Более подробный анализ механизмов тушения ФЛ ПК был выполнен в работе [15] с помощью одновременной регистрации люминесценции экситонов и линии свечения синглетного кислорода на длине волны 1270 нм. Оказалось, что усиление безызлучательного канала рекомбинации экситонов — одна из причин уменьшения стационарной концентрации синглетного кислорода в слоях ПК. Возможной причиной эффективности деактивации молекул синглетного кислорода является пористая структура ПК, в которой длина свободного пробега примерно равна размеру пор. Это обуславливает очень высокую эффективность взаимодействия возбужденных молекул кислорода с поверхностью нанокристаллов. Следствием такого взаимодействия, очевидно, является окисление поверхности нанокристаллов и образование новых поверхностных дефектов — центров безызлучательной рекомбинации [14].

На вставке к рис. 1 представлены спектральная зависимость эффективности передачи энергии экситонной ФЛ нанокристаллов кремния молекулам кислорода (η_g), рассчитанная по формуле [11]

$$\eta_g(E) = 1 - I^{\text{ox}}(E)/I^{\text{vac}}(E), \quad (1)$$

где E — энергия фотона, $I^{\text{ox}}(E)$ — спектр ФЛ ПК в атмосфере кислорода, $I^{\text{vac}}(E)$ — спектр ФЛ ПК в вакууме.

Для использованных порошков ПК величина η_g достигает 75% для энергии квантов 1.63 эВ при давлении кислорода 760 Торр. Максимум эффективности тушения экситонной ФЛ соответствует энергии квантов 1.63 эВ, т.е. совпадает с разностью энергий между основным и возбужденным состояниями молекулы кислорода [8]. Сравнив спектры ФЛ для образцов в вакууме до и после адсорбции молекул кислорода, можно утверждать, что вклад процесса безызлучательной рекомбинации экситонов на поверхностных дефектах в общее тушение ФЛ не превышает 25–30%. Поэтому введенную выше величину η_g можно рассматривать как меру эффективности фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода.

На рис. 2 представлены характерные кривые релаксации ФЛ при комнатной температуре для энергии квантов 1.63 эВ в вакууме и в атмосфере кислорода. Как можно видеть, в атмосфере кислорода происходит уменьшение времени затухания ФЛ. Для количественного анализа данного эффекта выполнялась оценка времен жизни экситонов путем аппроксимации экспериментальных кривых моноэкспоненциальными зависимостями по формуле

$$I = I_0 \exp(-t/\tau_{\text{PL}}), \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность в начальный момент времени $t = 0$, τ_{PL} — время затухания фотолюминесценции. Отметим, что при аппроксимации выбирался участок кривой кинетики на временах более 20 мкс

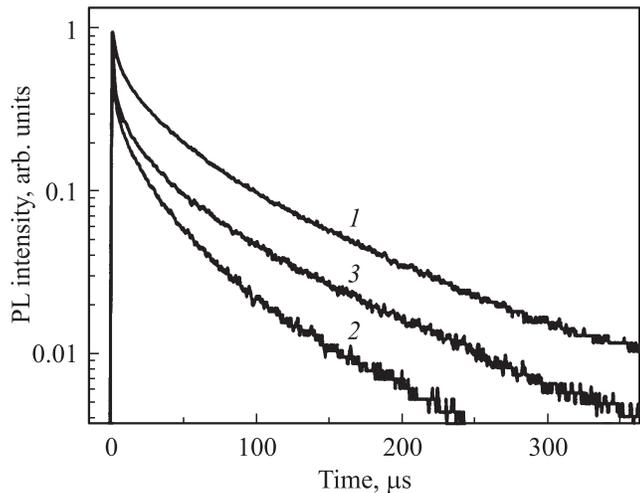


Рис. 2. Кинетика фотолуминесценции (PL) кремниевых нанокристаллов в ПК: 1 — в вакууме, 2 — в атмосфере кислорода при давлении 200Торр, 3 — при последующем вакуумировании.

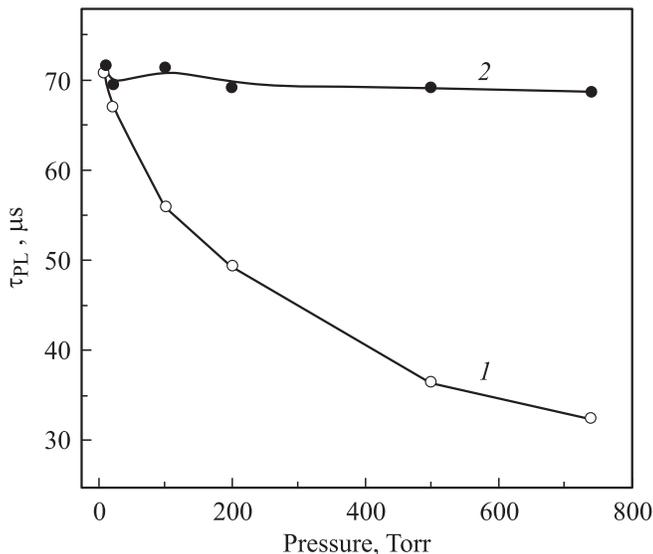


Рис. 3. Времена релаксации ФЛ *nc*-Si с энергией квантов 1.63 эВ для ПК при различных давлениях кислорода (1) и после десорбции кислорода, адсорбированного при данном давлении (2).

после начала релаксации, что позволяло не учитывать начальный неэкспоненциальный спад интенсивности ФЛ (см. рис. 2).

На рис. 3 представлены вычисленные по формуле (2) значения времени затухания ФЛ *nc*-Si в ПК в вакууме и в атмосфере кислорода. Как видно из рисунка, при адсорбции кислорода наблюдается значительное уменьшение времени затухания ФЛ *nc*-Si, при этом наибольшее уменьшение времени жизни экситонов при адсорбции наблюдается при энергии квантов 1.63 эВ, которая сов-

падает с энергией, необходимой для возбуждения молекулы кислорода в синглетное состояние. Уменьшение времени затухания ФЛ образца, вакуумированного после адсорбции кислорода (рис. 2, кривые 2 и 3 соответственно), указывает на то, что часть молекул не претерпевает десорбции, а окисляет поверхность *nc*-Si. При этом могут образовываться новые центры безызлучательной рекомбинации экситонов.

Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода в ПК от давления молекул кислорода представлена на рис. 4. Видно, что эффективность генерации растет с ростом давления кислорода (*p*) нелинейно. Рост эффективности связан с увеличением концентрации молекул кислорода, адсорбирующихся на поверхности *nc*-Si. При высоких давлениях (более 500 Торр) эффективность генерации насыщается, что соответствует покрытию поверхности *nc*-Si монослоем молекул кислорода. Экспериментальные данные были аппроксимированы изотермой адсорбции Ленгмюра (сплошная кривая на рис. 4) аналогично работе [6]:

$$N = \frac{pN_0}{p + p_0}, \quad (3)$$

где N_0 соответствует концентрации молекул кислорода в одном монослое, а параметр p_0 равен давлению, при котором образуется половина монослоя молекул. Наилучшая аппроксимация была достигнута при $p_0 = 200$ Торр. Наблюдаемая хорошая аппроксимация экспериментальных данных формулой (3) указывает на то, что экспериментальная величина η_g оказывается пропорциональной концентрации адсорбированных молекул N . Последнее необходимо учитывать для управления эффективностью фотосенсибилизированной генерацией синглетного кислорода.

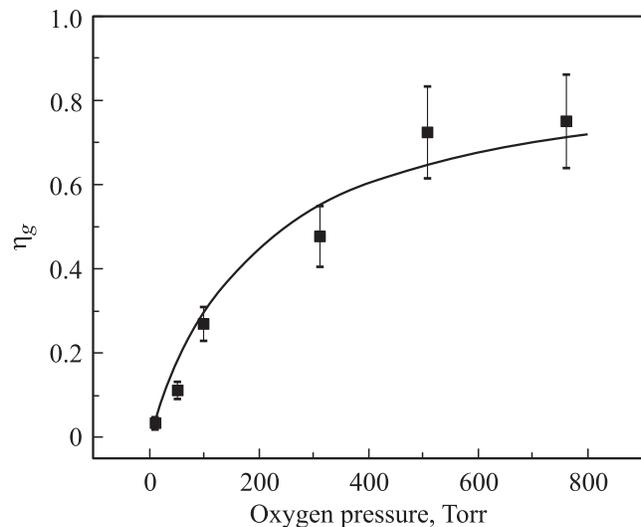


Рис. 4. Зависимость от давления молекулярного кислорода экспериментальных значений эффективности фотосенсибилизации синглетного кислорода в порошках ПК (точки) и ее аппроксимация формулой (3) (сплошная линия).

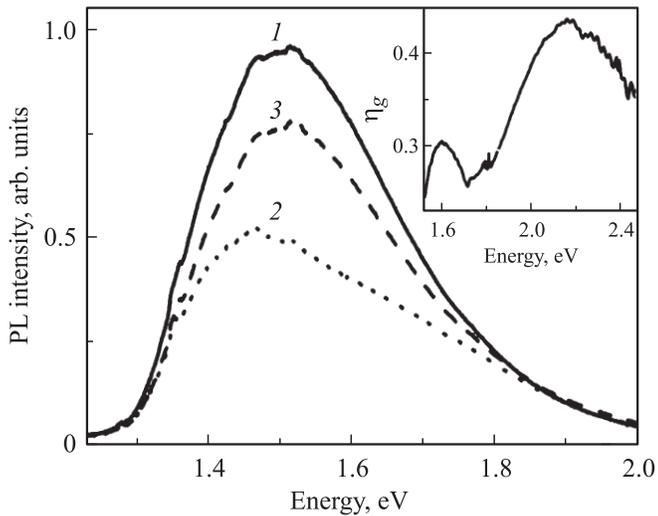


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции (PL) водной суспензии *nc-Si*: 1 — давление кислорода 10 Торр, 2 — насыщение кислородом при давлении молекул 760 Торр, 3 — последующая десорбция молекул кислорода. На вставке — спектральная функция эффективности генерации синглетного кислорода в водных суспензиях на основе *nc-Si*.

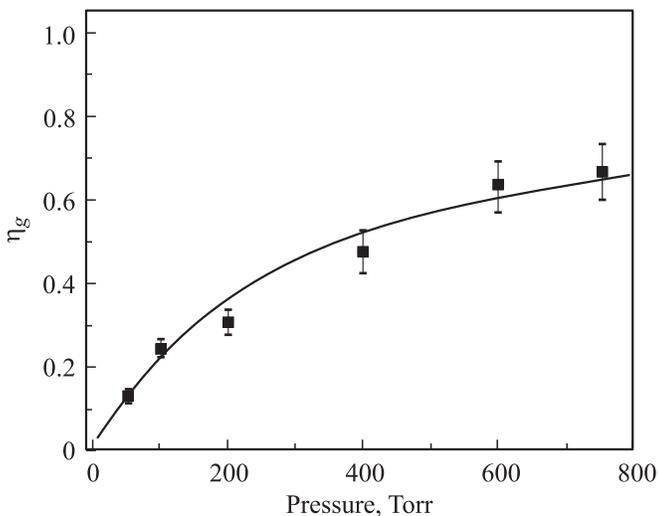


Рис. 6. Зависимость от давления молекулярного кислорода экспериментальных значений эффективности фотосенсибилизации синглетного кислорода в водных суспензиях кремниевых нанокристаллов (точки) и ее аппроксимация формулой (3) (сплошная линия).

Аналогичные измерения степени тушения экситонной ФЛ *nc-Si* были проведены с водными суспензиями ПК. На рис. 5 представлены спектры ФЛ водных суспензий ПК, которые весьма схожи со спектрами порошков. При насыщении суспензий кислородом при давлении 760 Торр наблюдалось значительное уменьшение интенсивности ФЛ (рис. 5, кривая 2). Интегральная разность спектров ФЛ составляла $\sim 50\%$, что свидетель-

ствует об увеличении вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов в *nc-Si* при насыщении суспензий кислородом. Однако наблюдающееся при этом максимальное уменьшение интенсивности ФЛ экситонов может быть обусловлено не только переходами $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ в молекуле кислорода, но также, возможно, образованием супероксидных кислородных соединений типа $2O_2^-$, о чем косвенно свидетельствует высокоэнергетичный пик функции тушения при энергии фотона 2.15 эВ, представленной на вставке к рис. 5. Аналогичный пик наблюдался ранее в работе [16]. При последующем вакуумировании суспензий нанокристаллов кремния интенсивность их ФЛ восстанавливалась до уровня 70% от своего начального значения, что также можно связать с частичным окислением поверхности *nc-Si*, как и в случае порошков ПК.

Эффективность генерации синглетного кислорода водными суспензиями ПК оценивалась по формуле (1). Ее зависимость от давления кислорода представлена на рис. 6. Характер зависимости в целом схож с аналогичной зависимостью для порошков ПК и имеет те же особенности, монотонный линейный рост при низких давлениях кислорода и насыщение при больших давлениях, что указывает на ленгмюровский механизм адсорбции молекул кислорода, принимающих энергию от фотовозбужденных *nc-Si*. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных по формуле (3) достигалась при значении $p_0 = 300$ Торр, что превышает значение, полученное для адсорбции на порошках. Данное различие можно объяснить влиянием молекул воды, взаимодействие с которыми уменьшает концентрацию адсорбированных при данном внешнем давлении молекул кислорода на поверхности *nc-Si*.

4. Заключение

В работе проведено исследование влияния молекул кислорода при различных давлениях на спектры и кинетику фотолуминесценции кремниевых нанокристаллов и водных суспензий на их основе. Наблюдаемое в эксперименте тушение экситонной ФЛ нанокристаллов кремния и уменьшение ее времени релаксации в атмосфере кислорода связано с передачей энергии от экситонов к молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности *nc-Si*, в результате чего происходит образование синглетного кислорода. На основании полученных результатов проведена оценка величины эффективности генерации синглетного кислорода и вклада безызлучательной рекомбинации экситонов, обусловленной окислением поверхности нанокристаллов синглетным кислородом. Проведенная оценка числа адсорбированных на поверхности *nc-Si* молекул кислорода указывает на то, что в процессе фотосенсибилизированной генерации участвуют молекулы в пределах одного монослоя.

Авторы выражают благодарность А.С. Воронцову за помощь в проведении эксперимента и П.К. Кашкарову

за полезные обсуждения. Работа была выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [3] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. УФН, **168**, 577 (1998).
- [4] L.T. Canham. Adv. Mater., **7** (12), 1033 (1995).
- [5] S.P. Low, N.H. Voelcker, L.T. Canham, K.A. Williams. Biomaterials, **30**, 2873 (2009).
- [6] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [7] J. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor. Nature Mater., **8**, 331 (2009).
- [8] D. Kovalev, E. Gross, N. Kunzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Phys. Rev. Lett., **89** (13), 137401 (2002).
- [9] E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Phys. Rev. B, **68**, 115405 (2003).
- [10] D. Kovalev, M. Fujii. Adv. Mater., **17**, 1 (2005).
- [11] Yu.V. Ryabchikov, I.A. Belogorokhov, A.S. Vorontsov, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Phys. Status. Solidi A, **204** (5), 1271 (2007).
- [12] В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д. Ковалев, П.К. Кашкаров. Письма ЖЭТФ, **83** (9), 492 (2006).
- [13] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. J. Luminesc., **80**, 65 (1999).
- [14] D. Kovalev, E. Gross, J. Diener, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. Appl. Phys. Lett., **85** (16), 3590 (2004).
- [15] М.Б. Гонгальский, Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **44** (1), 92 (2010).
- [16] M. Fujii, D. Kovalev, B. Goller, S. Minobe, S. Hayashi, V.Yu. Timoshenko. Phys. Rev. B, **72**, 165321 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Photosensitized generation of singlet oxygen in powders and aqueous suspensions of silicon nanocrystals

Yu.V. Ryabchikov, I.A. Belogorokhov*,
M.B. Gongalskii⁺, L.A. Osminkina⁺,
V.Yu. Timoshenko⁺

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

* State Research Center
„Institute of Rare Metals“,
119017 Moscow, Russia

⁺ M.V. Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

Abstract The photoluminescence spectra and transients of powders and aqueous suspensions prepared from silicon layers were investigated. The regularities of photosensitized singlet oxygen generation by silicon nanocrystals in the samples investigated were revealed. The dependence of the singlet oxygen generation on molecular oxygen pressure was analyzed. The mechanism of energy transfer from photoexcited silicon nanocrystals to adsorbed oxygen molecules, whose concentration is described by the Langmuir adsorption model, was used to explain the experimental results obtained. The limitation processes for the photosensitized singlet oxygen generation in the samples investigated are discussed.