

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Физический факультет

На правах рукописи

Гонгальский Максим Брониславович

**Модификация фотолюминесцентных свойств
нанокристаллов кремния в процессе
фотосенсибилизированной генерации
синглетного кислорода**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н., профессор
Тимошенко Виктор Юрьевич

Москва – 2014

Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Электронный спектр и люминесцентные свойства нанокристаллов кремния и молекулярного кислорода (обзор литературы)	14
1.1. Электронные состояния в нанокристаллах кремния	14
1.2. Электронные состояния молекулярного кислорода	24
1.3. Влияние окисления нанокристаллов кремния на их фотолюминесценцию	30
1.4. Процесс передачи энергии электронного возбуждения от нанокристаллов кремния к молекулам кислорода	46
1.5. Выводы из литературного обзора	52
Глава 2. Методика эксперимента	55
2.1. Получение образцов	55
2.2. Исследование структурных свойств	58
2.3. Исследование люминесцентных свойств	59
2.4. Кремниевые нанокристаллы в биологических экспериментах <i>in vitro</i>	63
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение	65
3.1. Результаты исследования структурных свойств образцов пористого кремния	65
3.2. Тушение фотолюминесценции нанокристаллов кремния при взаимодействии с адсорбированными молекулами кислорода	74

3.3. Генерация синглетного кислорода в ансамблях нанокристаллов кремния	82
3.4. Временная эволюция люминесценции нанокристаллов кремния и синглетного кислорода в процессе фотовозбуждения .	98
3.5. Влияние дефектов на поверхности нанокристаллов кремния на люминесценцию образцов	107
3.6. Феноменологическая модель фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами с учётом фотоиндуцированного образования дефектов .	114
3.7. Применение нанокристаллов кремния как люминесцентных меток и фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода в живых системах <i>in vitro</i>	125
Заключение	131
Литература	134

Список сокращений

ФЛ — фотолюминесценция

ПК — пористый кремний

ФДТ — фотодинамическая терапия

КРЭ — квантовый размерный эффект

ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

БЭТ — метод Брунауэра-Эммета-Тейлора

ПЗС — прибор с зарядовой связью

ПЭМ — просвечивающий электронный микроскоп

КРС — комбинационное рассеяние света

MPDME — мезопорфирин IX

MADBr — 9,10-дибром-2-метилантрацен

ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота

Введение

Актуальность работы. Формированию и исследованию свойств кремниевых наноструктур уделяется много внимания в современной научной литературе. Это связано с их эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой и ближней инфракрасной области спектра. В 1990 году Ли Кэнэм объяснил ФЛ, так называемого, пористого кремния (ПК) в рамках модели квантового размерного ограничения [1], что вызвало настоящий бум в получении и исследовании кремниевых наноструктур [2]. ПК обычно представляет из себя монокристалл кремния, из которого с помощью химического или электрохимического травления удалена часть атомов таким образом, что оставшийся материал представляет из себя множество пересекающихся квантовых нитей и нанокристаллов с характерными размерами порядка единиц нанометров. Первоначально, надежды исследователей ПК были связаны с созданием кремниевых светодиодов и лазеров, которые позволили бы интегрировать оптические устройства связи и стандартные микроэлектронные интегральные схемы. Однако ПК пока не нашёл своего применения в оптоэлектронике из-за нестабильности свойств, а также сравнительно низкого квантового выхода ФЛ (как правило, менее 10%).

Исследования ПК и кремниевых нанокристаллов, полученных другими методами, вновь приобрели актуальность из-за перспективы их успешного применения в биологии и медицине. Нестабильность свойств ПК становится преимуществом в живых системах, где основную роль играют метастабильные структуры, которые разрушаются или модифицируются спустя некоторое время. Типичный пример такой структуры — клетка, которая через некоторое время отмирает, либо делится на две молодые клетки. Чрезмерно стабильные структуры, например, наночастицы золота или фуллерены могут негативно влиять на процессы деления, вызывая избыточные

мутации, поэтому они потенциально опасны. Кремниевые наночастицы выгодно отличаются от них относительно высокой скоростью растворения в водной среде и низкой токсичностью [3].

В 2002 году группой учёных из России, Германии и Японии был открыт эффект фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами [4]. Суть этого явления заключается в переносе энергии фотовозбуждённых в нанокристаллах экситонов (доноров) молекулам кислорода (акцепторам), адсорбированным на их поверхности, которые в результате переходят из основного триплетного состояния в возбуждённое синглетное. Синглетный кислород обладает высокой химической активностью, поэтому способен взаимодействовать с нанокристаллами, формируя на их поверхности дефекты — центры безызлучательной рекомбинации. Таким образом, взаимодействие нанокристаллов с фотосенсибилизированными ими молекулами кислорода может приводить к существенному изменению ФЛ кремниевых нанокристаллов, в частности, к уменьшению её квантового выхода.

Генерация синглетного кислорода, как известно, используется в методе фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний, который активно применяется в клинической практике [5]. В настоящее время для ФДТ обычно используют органические фотосенсибилизаторы, которые имеют высокую эффективность, но, при этом, могут быть весьма токсичны в темновых условиях. Важным преимуществом наночастиц кремния является то, что они не только обладают низкой цитотоксичностью, но также могут помимо света активироваться другими физическими воздействиями, такими как ультразвук [6]. Это позволяет комбинировать фотодинамический эффект с кавитацией или гипертермией, что способно повысить эффективность противораковой терапии.

Цель работы. Исследовать влияние фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях нанокристаллов кремния на их фотолюминесцентные свойства.

Исходя из анализа научной литературы, для достижения сформулированной цели были поставлены следующие задачи, которые решались в диссертационной работе:

1. Измерить квантовую эффективность фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода, его время жизни и концентрацию при фотовозбуждении порошков кремниевых нанокристаллов, используя одновременную регистрацию люминесценции синглетного кислорода и фотолюминесценции нанокристаллов кремния.
2. Исследовать зависимости интенсивностей фотолюминесценции нанокристаллов кремния и фотосенсибилизированного синглетного кислорода от времени непрерывного фотовозбуждения в атмосфере кислорода.
3. Выявить закономерности изменения концентрации фотосенсибилизированного синглетного кислорода после импульсного возбуждения нанокристаллов, диспергированных в водных суспензиях.
4. Разработать феноменологическую модель для описания временных зависимостей интенсивностей фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов и фотосенсибилизированного кислорода.

Научная новизна. Научная новизна работы обусловлена выбором объекта исследования: ансамблей кремниевых наночастиц в виде порошков и водных суспензий, которые взаимодействуют с молекулярным кислородом при комнатной температуре и давлении 1 атм, т.е. в условиях близких к

практическому использованию наночастиц в ФДТ. До сих пор основное внимание уделялось модельным системам в условиях низких температур, при этом практически значимые эксперименты носили фрагментарный характер. В представленной диссертации впервые была всесторонне изучена модификация ФЛ свойств кремниевых наночастиц, с учётом влияния на них нескольких процессов, протекающих при фотовозбуждении в присутствии кислорода, а именно: эффективной генерации синглетного кислорода; фотоокисления, сопровождающегося образованием оборванных связей кремния; тушения ФЛ, связанного с захватом носителей заряда на поверхностные состояния в нанокристаллах. При комнатной температуре за счёт эффективной диффузии и десорбции молекул кислорода с поверхности нанокристаллов, все указанные факторы оказываются взаимосвязанными. Именно в этом заключается принципиальное отличие защищаемых результатов от литературных данных, посвящённых низкотемпературным экспериментам, в которых процесс генерации синглетного кислорода доминирует.

Особенность изучаемой системы определила основной метод исследования — люминесцентную спектроскопию, позволяющую анализировать свойства как кремниевых нанокристаллов, так и синглетного кислорода, фотосенсибилизированного ими. Важно отметить, что интенсивность люминесценции синглетного кислорода крайне мала (примерно в 10^{11} раз меньше интенсивности люминесценции некоторых красителей, например, родамина 6Ж при одинаковой концентрации возбуждённых молекул) из-за исключительно больших времён жизни молекулы кислорода в возбуждённом состоянии, достигающих 50 минут. Это вызвало определённые экспериментальные сложности, которые были успешно преодолены в ходе выполнения диссертационной работы. В результате, измерения люминесценции синглетного кислорода позволили установить взаимосвязь между процессами, протекающими в ансамблях кремниевых нанокристаллов, такими как,

фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода, его деактивация в основное состояние и модификация ФЛ кремниевых нанокристаллов. Отметим, что синглетный кислород обладает характерной линией люминесценции на длине волны 1270 нм, которая рассматривается как своеобразный «отпечаток пальца», и поэтому фотолюминесцентная спектроскопия является одним из общепринятых прямых методов регистрации данной активной формы кислорода.

Положения, выносимые на защиту.

1. Фотовозбуждение порошков пористого кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы с размерами 3–5 нм, в атмосфере кислорода при давлении 1 атм и комнатной температуре приводит к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода с квантовым выходом порядка 1%, временем жизни порядка 10 нс и концентрацией порядка 10^{16} см⁻³ в начале фотовозбуждения с интенсивностью 1 Вт/см³.
2. Взаимодействие синглетного кислорода, фотосенсибилизированного нанокристаллами кремния при непрерывном фотовозбуждении, с поверхностью нанокристаллов вызывает деактивацию молекул синглетного кислорода и генерацию дефектов — центров рекомбинации экситонов на поверхности нанокристаллов, что приводит к спаду интенсивностей люминесценции синглетного кислорода и экситонной фотолюминесценции по степенному закону и росту интенсивности фотолюминесценции дефектов также по степенному закону.
3. Фотовозбуждение суспензий наночастиц пористого кремния в тяжёлой воде наносекундными лазерными импульсами приводит к фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода, концентрация которого уменьшается по степенному закону вследствие деактивации

молекул синглетного кислорода при взаимодействии с поверхностью нанокристаллов.

4. Взаимодействие фотовозбуждённых кремниевых нанокристаллов с молекулами кислорода может быть описано в рамках феноменологической модели системой кинетических уравнений для концентраций синглетного кислорода, экситонов в нанокристаллах и дефектов на поверхности нанокристаллов.

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты формируют целостную картину протекания процесса обмена энергией электронного возбуждения между нанокристаллами кремния и окружающими их молекулами кислорода. В работе предложена модель, учитывающая как процессы фотосенсибилизации, так и деактивации синглетного кислорода. Также изучена эволюция ФЛ свойств кремниевых нанокристаллов в условиях генерации синглетного кислорода, определены временные зависимости интенсивности фотолюминесценции, квантовый выход генерации синглетного кислорода и его время жизни. Данная информация ценна как с фундаментальной точки зрения, так и необходима для методических разработок терапевтических и диагностических процедур. В работе исследованы ФЛ свойства водных суспензий кремниевых наночастиц, создание которых необходимо для их применений в ФДТ.

Аппробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, неоднократно докладывались на российских и международных конференциях: Russian-Bavarian Conference on Biomedical Engineering (Мюнхен, Германия, 2008), Конференция Ломоносов (Москва, 2009), 6-ая Курчатовская молодёжная школа (Москва, 2009), Topical Problems of Biophotonics (Нижний Новгород, 2009), International Conference on Material Science and

Condensed Matter Physics (Кишинёв, Молдова, 2010), Topical Problems of Biophotonics (Санкт Петербург — Нижний Новгород, 2011), Advanced Laser Technologies (Золотые пески, Болгария, 2011), Porous Semiconductors Science and Technology (Малага, Испания, 2012), Topical Problems of Biophotonics (Нижний Новгород, 2013), Porous Semiconductors Science and Technology (Аликанте, Испания, 2014).

Материалы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых изданиях (авторский вклад — 1.8 п.л), включённых в перечень ВАК и 15 тезисах докладов конференций.

По теме диссертационного исследования опубликованы следующие статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. **М.Б. Гонгальский**, Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко. Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния, методом фотолюминесценции // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44. № 1. С. 92-95. -0.5 п.л.
2. **M.B. Gongalsky**, A.Yu. Kharin, S.A. Zagorodskikh, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko. Photosensitized generation of singlet oxygen in porous silicon studied by simultaneous measurements of luminescence of nanocrystals and oxygen molecules // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110. P. 013707-1—013707-5. -0.5 п.л.
3. Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, **М.Б. Гонгальский**, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко. Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях нанокристаллов кремния // *Физика и техника полупроводников*. 2011. Т. 45. № 8. С. 1090-1094. -0.3 п.л.

4. L.A. Osminkina, **M.B. Gongalsky**, A.V. Motuzuk, V.Y. Timoshenko, A.A. Kudryavtsev. Silicon nanocrystals as photo- and sono-sensitizers for biomedical applications // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2011. Vol. 105. P. 665-668. -0.3 п.л.
5. L.A. Osminkina, K.P. Tamarov, A.P. Sviridov, R.A. Galkin, **M.B. Gongalsky**, V.V. Solovyev, A.A. Kudryavtsev, V.Yu. Timoshenko. Photoluminescent biocompatible silicon nanoparticles for cancer theranostic applications // *Journal of Biophotonics*. 2012. Vol. 5. P. 529–535. -0.2 п.л.

Избранные публикации тезисов докладов на конференциях:

6. **M.B. Gongalsky**, A.Yu. Kharin, S.A. Korolev, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko. Optical properties of colloidal silicon nanoparticles for applications in biomedicine // *Topical Problems of Biophotonics*. Nizhny Novgorod. 2011. P. 143-144.
7. **M.B. Gongalsky**, A.Yu. Kharin, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko. Nanocrystals forming porous silicon as photosensitizers for photodynamic therapy // *Advanced Laser Technology*. Bulgaria — Golden Sands. 2011. P. 65.
8. **M.B. Gongalsky**, A.Yu. Kharin, S.A. Korolev, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko. Investigation of the photoluminescent stability of si nanoparticles in aqueous suspensions // *Porous Semiconductors - Science and Technology Conference*. Spain — Malaga. 2012. P. 373-374.
9. **M.B. Gongalsky**, M. Kuimova, V.Yu. Timoshenko. Photoluminescence transients for photosensitized generation of singlet oxygen by porous silicon measured in broad time scale // *Porous Semiconductors - Science*

and Technology Conference. Spain — Alicante. 2014. P. 250-251.

Электронный спектр и люминесцентные свойства нанокристаллов кремния и молекулярного кислорода (обзор литературы)

1.1. Электронные состояния в нанокристаллах кремния

Зонная структура кремниевых нанокристаллов. Кристаллический кремний (с-Si) имеет непрямую электронную запрещённую зону, поэтому для излучательной рекомбинации электрона и дырки необходимо участие третьей частицы — фонона, чтобы скомпенсировать изменение импульса в системе [7]. Это приводит к относительно низкому квантовому выходу ФЛ. Для того чтобы повысить эффективность рекомбинации неравновесных носителей заряда в с-Si применяются различные подходы, связанные с внесением неопределённости в k -пространстве. Они реализованы, например, в сверхрешётках SiGe, Si-SiO₂[8, 9] или ансамблях нанокристаллов кремния [10]. Установлено, что наибольший квантовый выход ($\approx 60\%$) достигается для изолированных нанокристаллов кремния [11].

Зонная структура с-Si схематически представлена на Рис. 1.1. Оптический межзонный переход возможен только с поглощением или испусканием фонона, поскольку этого требует закон сохранения импульса в кристалле. Такими фононами могут быть поперечные оптические (ТО, $E_{TO} \approx 56$ мэВ), продольные оптические (ЛО, $E_{LO} \approx 53.5$ мэВ) или поперечные акустические фононы (ТА, $E_{TA} \approx 18.7$ мэВ). При этом наиболее эффективно излучательная рекомбинация протекает, если в процессе участвует ТО-фонон.

Поскольку времена излучательных переходов чрезвычайно велики ($10 \div 10^5$ мкс) по сравнению с временами переходов в прямозонных полупроводниках ($1 \div 100$ пс), а движение экситонов в с-Si ничем не ограничено, основным каналом рекомбинации является захват свободных экситонов на дефекты с последующей безызлучательной рекомбинацией. Это приводит к низкому квантовому выходу ФЛ свободных экситонов ($\approx 10^{-6}$) даже при гелиевых температурах [7].

Пространственное ограничение носителей заряда в кремниевых наноструктурах вследствие квантового размерного эффекта приводит к сдвигу уровней поглощения и люминесценции в сторону больших энергий [1]. Кроме того, ограничение приводит к делокализации носителей в k-пространстве, поэтому бесфононные оптические переходы становятся разрешёнными. Это эквивалентно росту силы осциллятора и квантового выхода ФЛ [12]. Наконец, из-за пространственного перекрытия волновых функций имеет место значительное усиление обменного электрон-дырочного взаимодействия, что приводит к расщеплению экситонных уровней [13]. Локальная концентрация электрон-дырочных пар может достигать высоких значений, достаточных для наблюдения нелинейных процессов рекомбинации носителей заряда [14].

Поглощение света в наноструктурированном кремнии. Процесс ФЛ, как известно, включает в себя ряд последовательных стадий, а именно: 1) поглощение света и образование неравновесных носителей заряда, 2) пребывание этих носителей в метастабильном состоянии и 3) их релаксацию в состояние с наименьшей энергией. Поэтому для описания ФЛ кремниевых нанокристаллов кратко охарактеризуем процессы поглощения света в них. Отличие закона поглощения света в ПК от случая с-Si обусловлено двумя причинами. Первая причина — наличие диэлектрической матрицы

с отличным от кремния показателем преломления. Модель эффективной среды Бруггемана позволяет учесть этот фактор [15]. При этом, значение коэффициента поглощения, α , уменьшается, что вызвано уменьшением концентрации атомов кремния (см. Рис. 1.2).

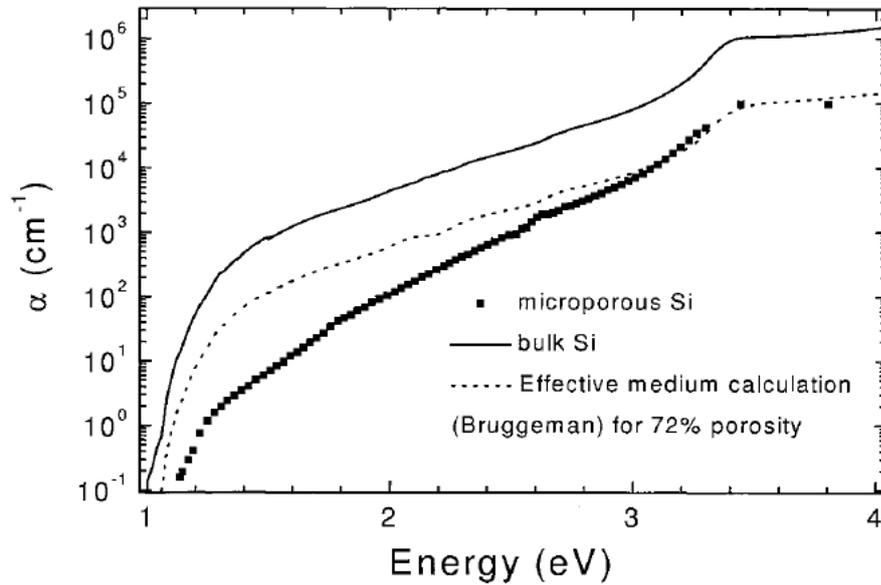


Рис. 1.2. Экспериментальный спектр поглощения кремния (сплошная линия); результат моделирования поглощения ПК с помощью модели Бруггемана согласно работе [16] (пунктирная линия); реальный спектр поглощения микропористого кремния (чёрные квадраты) [7].

Вторая особенность поглощения света кремниевыми нанокристаллами в ПК — существенная неоднородность ширины их запрещённой зоны, E_g , по ансамблю. Действительно, E_g увеличивается с уменьшением размера нанокристаллов, поэтому, например, микропористый кремний имеет меньший коэффициент α вблизи края поглощения по сравнению с кристаллическим кремнием (чёрные квадраты на Рис. 1.2). Если крупные нанокристаллы в материале отсутствуют, уместно говорить о сдвиге края поглощения в сторону больших $\hbar\omega$. Это влияет также на окраску материала: хорошо известно, что уменьшение среднего размера нанокристаллов в ПК приводит

к изменению цвета образца с тёмно-серого на красно-жёлтый [2].

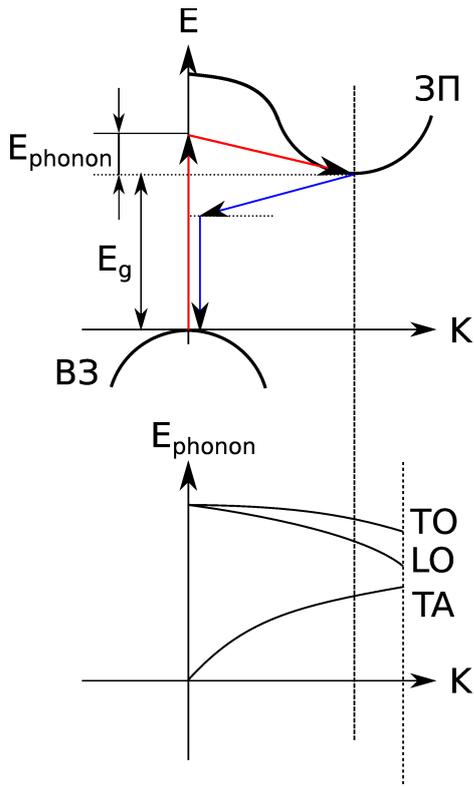


Рис. 1.1. Зонная диаграмма кристаллического кремния, разрешённые оптические переходы (верхняя схема) и фоновые дисперсионные зависимости (нижняя схема). E_{phonon} — энергия фонона, E_g — ширина запрещённой зоны, ВЗ — валентная зона, ЗП — зона проводимости [7].

Неоднородное уширение спектров фотолюминесценции. Оптические свойства кремниевых нанокристаллов подробно описаны в обзоре [7]. Известно, что оптические переходы в нанокристаллах имеют большие энергии, чем в *c*-Si, из-за пространственного ограничения носителей заряда. Это позволяет изменять положение максимума спектра ФЛ, меняя размеры наночастиц. Например, изменение параметров травления ПК приводит к сдвигу максимума, как это показано на Рис. 1.3. Пространственное ограничение носителей заряда приводит к квантовому размерному эффекту (КРЭ), который заключается во вторичном квантовании энергии с образованием дискретных уровней. В квантовой яме шириной d с бесконечно высокими стенками, квазиимпульс носителя заряда квантуется согласно условию образования стоячих волн:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2d}n, \quad (1.1)$$

где p — квазиимпульс частицы, λ — длина волны де Бройля, а $n = 1, 2, \dots$ — номер уровня размерного квантования. Поскольку энергия квазичастицы $E = \frac{p^2}{2m^*}$, квантово-размерная добавка к энергии равна:

$$\Delta E = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{8m^*d^2}n^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*d^2}n^2, \quad (1.2)$$

где m^* — эффективная масса квазичастицы. Эту величину называют также *энергией размерного квантования*. Поскольку ФЛ кремниевых наночастиц имеет экситонную природу, т.е. обусловлена рекомбинацией связанных электрона и дырки, то, введя приведённую массу $m_r^{-1} \equiv (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$, где m_e^* , m_h^* — эффективные массы электрона и дырки, получим изменение запрещённой зоны в нанокристалле:

$$\Delta E_g = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_r d^2}. \quad (1.3)$$

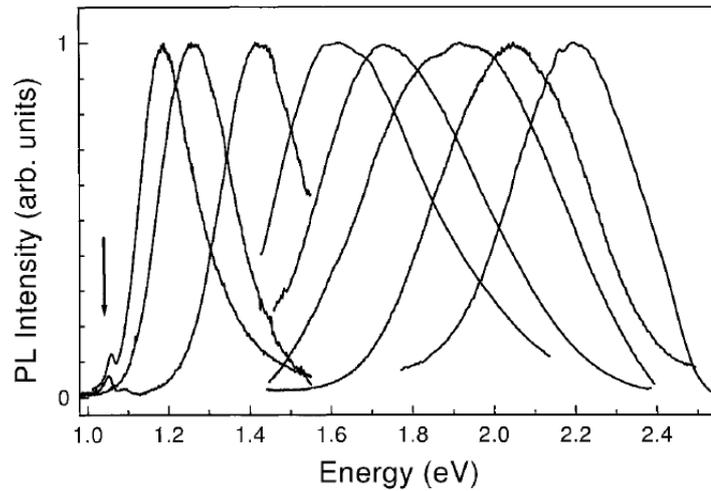


Рис. 1.3. Спектр ФЛ кремниевых наночастиц. Максимум спектра сдвигается в сторону бóльших энергий при уменьшении диаметра нанокристаллов. Стрелкой указано положение ФЛ c-Si [7].

Отметим, что хотя формула (1.3) качественно хорошо описывает рост ширины запрещённой зоны при уменьшении размеров нанокристаллов, она не учитывает ряда возможных факторов, например, таких как конечность высоты потенциального барьера, усиление роли экситонных эффектов, вследствие влияния диэлектрической проницаемости среды вне нанокристаллов,

и других. Корректное количественное описание указанных зависимостей сопряжено с сильным усложнением экситонной модели. Тем не менее оценить размер нанокристаллов, используя спектры их ФЛ, возможно, если использовать эмпирические данные, связывающие положение максимума спектра ФЛ и диаметр нанокристалла, измеренных с помощью микроскопии высокого разрешения [17].

Поскольку E_g нанокристалла зависит от d , спектр ФЛ ансамбля кремниевых нанокристаллов с большой дисперсией по размерам неоднородно уширен. Полуширина спектра может достигать 500 мэВ, что в 20 раз превышает $k_B T$ при комнатной температуре. Неоднородность уширения была неоднократно продемонстрирована в эксперименте [18, 19].

В частности, в работе [19] была измерена ФЛ нескольких изолированных кремниевых нанокристаллов, спектры которых после суммирования составляли спектр, типичный для ПК (см. Рис. 1.4). Авторы сообщают о нескольких нанокристаллах с квантовым выходом $\eta \approx 35\%$, в то время как для подавляющего большинства нанокристаллов в ансамбле η лежит в диапазоне 5%–20%. В работах [20, 21] сообщается о том, что η в отдельных случаях может достигать значения 88%. Ключевую роль для повышения η играет правильная пассивация дефектов и поверхностных состояний – центров безызлучательной рекомбинации на поверхности нанокристаллов.

Спин-орбитальное взаимодействие, синглетные и триплетные времена жизни экситонов. Пространственное ограничение электрона и дырки в нанокристаллах приводит к усилению обменного взаимодействия между ними, т.к. значительно увеличивается интеграл перекрытия их волновых функций. Энергия взаимодействия Δ_{exch} вырастает до десятков мэВ, в то время как в c-Si $\Delta_{exch} \approx 150$ мкэВ [22]. Согласно теоретическим вычислениям, $\Delta_{exch} \sim (a_x/d)^3$, где a_x – радиус экситона в бесконечном кри-

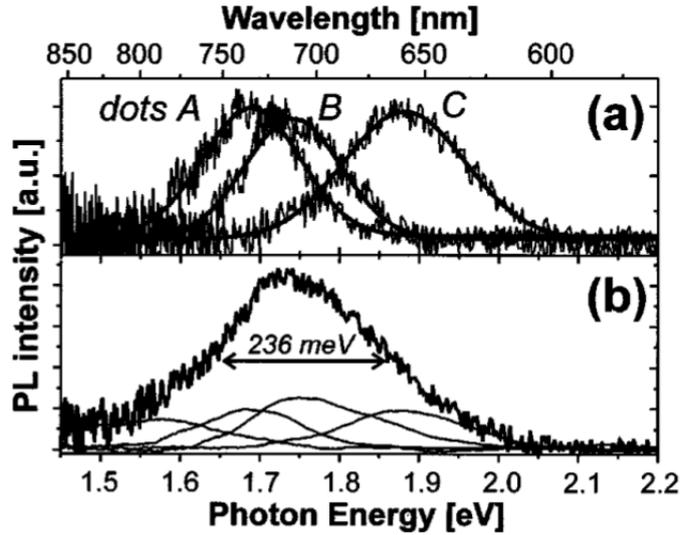


Рис. 1.4. а) Спектры ФЛ трёх изолированных наночастиц. б) Суммарный спектр нескольких наночастиц, демонстрирующий его неоднородное уширение [19].

сталле, а d — диаметр нанокристалла [13, 23, 24]. В работах [13, 18] было показано, что учёт обменного взаимодействия в экситонах позволяет лучше описать оптические свойства ансамблей кремниевых нанокристаллов, такие как Стоксов сдвиг резонансной ФЛ и аномальные температурные зависимости интенсивности и времён жизни ФЛ.

Известно, что экситонный уровень в нанокристалле кремния расщепляется на высокоэнергетичный спин-синглетный ($S = 0$) и низкоэнергетичный спин-триплетный ($S = 1$) [7]. Схема уровней энергии, представленная на Рис. 1.5, упрощённая, но с её помощью можно объяснить многие оптические свойства кремниевых нанокристаллов. Небольшая разница энергий триплетного и синглетного уровней Δ_{exch} приводит к сильной температурной зависимости экситонных времён жизни. При низких температурах, когда $k_B T \ll \Delta_{exch}$, только нижнее триплетное состояние занято, и экситонное время жизни очень велико ($\tau_L \approx 1 \div 10$ мс), вследствие запрета прямого перехода в основное состояние. В другом предельном случае, при $k_B T \gg \Delta_{exch}$, оба состояния заняты в соответствии с их фактором вырож-

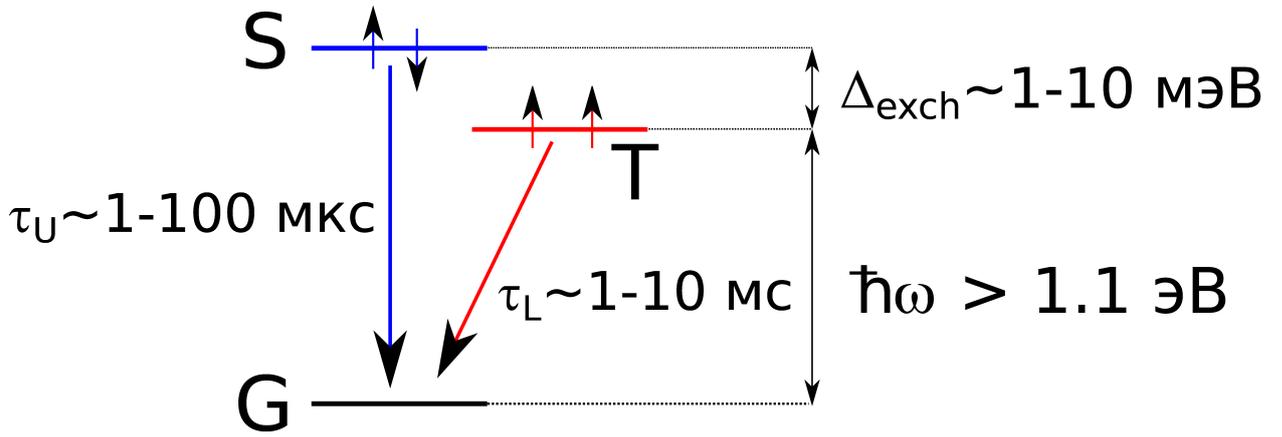


Рис. 1.5. Схема экситонных уровней в кремниевых нанокристаллах. $\hbar\omega$ — энергия испускаемых квантов, Δ_{exch} — энергия синглет-триплетного расщепления, τ_U , τ_L — излучательные времена релаксации в основное состояние с верхнего и нижнего уровней, соответственно (по данным работы [7]).

дения, и часть оптических переходов происходит с верхнего синглетного состояния. Время жизни в синглетном состоянии τ_U составляет десятки микросекунд. Температурную зависимость полного времени жизни экситонов τ_{ex} можно получить на основе статистики Больцмана с учётом трёхкратного вырождения триплетного состояния [7]:

$$\tau_{ex} = \frac{3 + \exp(-\Delta_{exch}/k_B T)}{3\tau_L^{-1} + \tau_U^{-1} \exp(-\Delta_{exch}/k_B T)}. \quad (1.4)$$

Формула (1.4) хорошо описывает экспериментальные зависимости времён жизни экситонной ФЛ в ПК [7].

Относительно большие времена жизни экситонов в нанокристаллах кремния по сравнению с прямозонными полупроводниками обуславливают значительную роль безызлучательной рекомбинации на дефектах в нанокристаллах кремния. Следовательно, роль поверхностной пассивации для увеличения квантового выхода ФЛ возрастает многократно. С другой стороны, благодаря этому, процессы переноса энергии адсорбированным активным молекулам более вероятны, и, как будет показано ниже, они успеш-

но протекают даже при комнатной температуре.

Роль поверхностных состояний. В наноструктурах состав их поверхности в значительной степени определяет электронные свойства. Это связано с тем, что в наночастицах малого диаметра (менее 10 нм) количество поверхностных атомов становится сравнимым с количеством атомов в объёме. С одной стороны, говорить о разделении атомов на поверхностные и объёмные не всегда корректно в малых наночастицах. С другой стороны, модификация электронных свойств нанокристалла, как правило, инициируется поверхностными атомами или адсорбированными молекулами.

В первом приближении, считая поверхность кремниевых наночастиц атомарно-чистой, можно интерпретировать поверхностные уровни или как Таммовские состояния, или как ненасыщенные химические связи. Простые оценки показывают, что их плотность может достигать 10^{15} см⁻². Такая конфигурация, очевидно, является неустойчивой, поэтому реальная поверхность реконструируется: образуются димеры $Si = Si$, концентрация ненасыщенных (оборванных) связей сокращается до $10^{12} - 10^{13}$ см⁻². Для того, чтобы понизить плотность поверхностных состояний в запрещённой зоне используют пассивацию (терминирование) оборванных связей, например, атомами водорода, путём обработки образца плавиковой кислотой. Отметим, что в ходе получения ПК методом электрохимического травления пассивация происходит одновременно с образованием нанокристаллов кремния [2]. Альтернативные методы пассивации заключаются в адсорбции O_2 , H_2O или органических молекул, например, малеинового ангидрида [25].

Поверхностные состояния могут играть роль центров рекомбинации неравновесных носителей заряда, если соответствующие энергетические уровни расположены в запрещённой зоне. Плотность состояний N_{db} пропорциональна скорости поверхностной рекомбинации носителей S_0 . Как

показано в работе [25], термическое окисление или химическое травление в NH_4F приводит к снижению S_0 и N_{db} на два порядка. Последующий прогрев при температуре $520^\circ C$ вызывает десорбцию водорода с поверхности и почти полное восстановление значения S_0 .

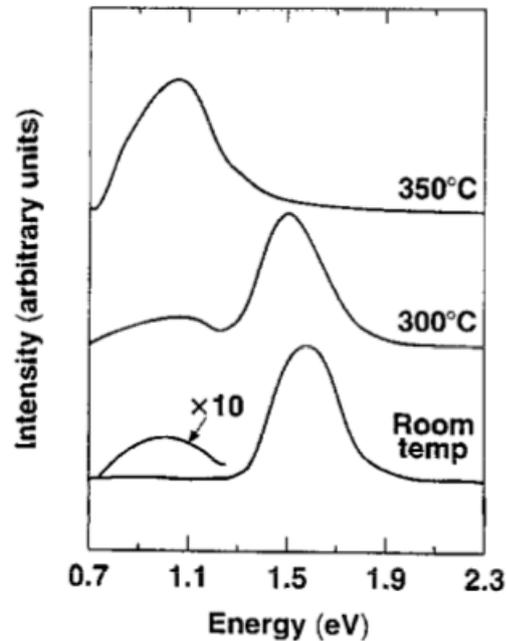


Рис. 1.6. Влияние отжига на спектры ФЛ ПК. Снизу вверх: спектр исходного образца; после отжига при 300° и после отжига при 350° [26].

Высокая концентрация оборванных связей приводит к уменьшению эффективности экситонной ФЛ в видимой области спектра. При этом наблюдается рост полосы ФЛ в инфракрасной области, связанной непосредственно с рекомбинацией носителей на оборванных связях [26]. Этот вывод подтверждают эксперименты по отжигу ПК в сверхвысоком вакууме. На Рис. 1.6 изображены спектры ФЛ исходного ПК (нижний спектр), ФЛ ПК после отжига при $300^\circ C$ (средний) и после отжига при $350^\circ C$ (верхний). Из рисунка видно, что у исходного ПК ФЛ дефектов практически отсутствует, в то время как экситонная ФЛ имеет большую интенсивность. Отжиг при $300^\circ C$ сопровождается частичной десорбцией водорода с поверхности ПК,

что приводит к росту интенсивности ФЛ дефектов, но при этом экситонная полоса сохраняется. При 350°C происходит полная десорбция водорода, образуется огромное количество оборванных связей, поэтому интенсивность ИК-полосы сильно возрастает, в то время как экситонная полоса полностью исчезает [27]. Время релаксации ФЛ дефектов при 77К изменяется в пределах от 10 нс до 10 мкс, что меньше времён релаксации экситонной ФЛ [28, 29].

1.2. Электронные состояния молекулярного кислорода

Электронная структура молекулы. Уникальная электронная структура молекулярного кислорода определяет его физико-химические свойства, которые в значительной мере влияют на многие процессы в химии и биологии. Она впервые была описана Малликеном на основании теории молекулярных орбиталей. Учёный пришёл к выводу, что основное состояние молекулы — триплетное, но при этом существуют также два синглетных уровня [30].

Общая формула электронной структуры основного состояния молекулы кислорода имеет вид:

$$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2. \quad (1.5)$$

Связывающие молекулярные орбитали $3\sigma_g$ и $1\pi_u$ обеспечивают прочную связь между атомами кислорода, в то время как разрыхляющая орбиталь $1\pi_g$ снижает энергию связи. Чтобы полностью заселить обе π_g -орбитали, р-электронов в молекуле не хватает, поэтому каждая $1\pi_g$ -орбиталь заселена только одним электроном, а спины электронов на $1\pi_g$ орбиталях сонаправлены в соответствии с правилом Хунда (см. Рис. 1.7). Такая электронная конфигурация соответствует суммарному спину молекулы, равному 1,

а её орбитальный момент равен нулю, следовательно такое состояние нужно обозначать символом ${}^3\Sigma_g^-$.

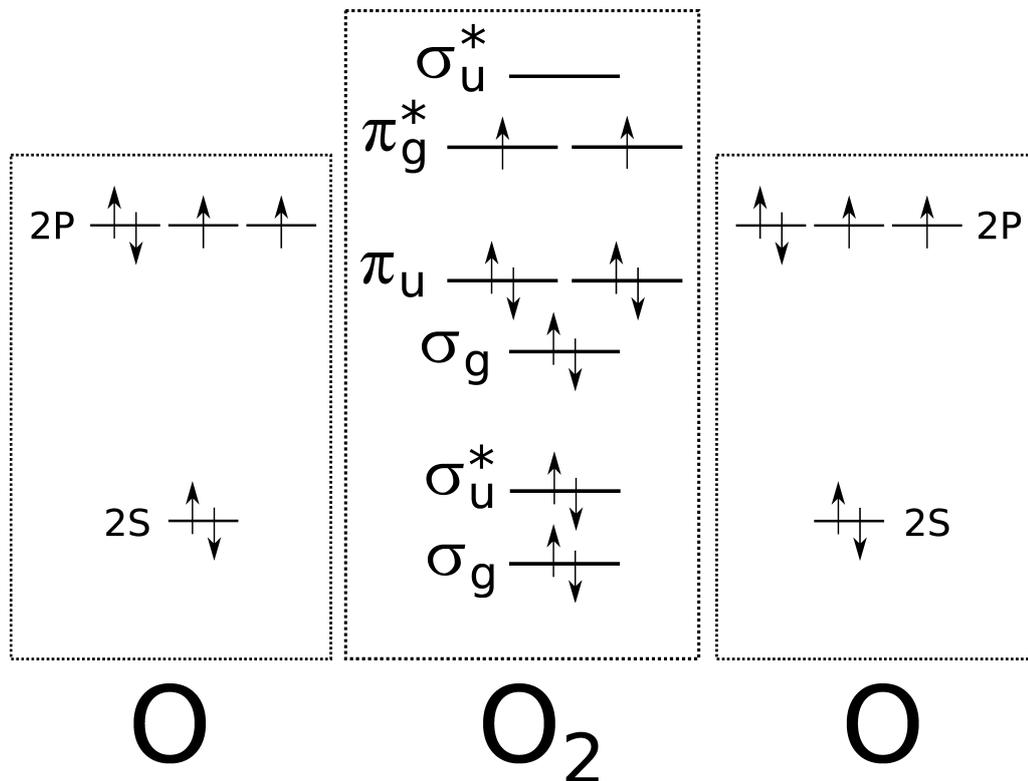


Рис. 1.7. Схема электронных уровней атомарного и молекулярного кислорода. Конфигурация построена в рамках модели линейной комбинации атомных орбиталей Хюккеля с учётом правила Хунда.

Возбуждённые состояния имеют нулевой суммарный спин и обозначаются символами ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^1\Delta_g$. Состояние ${}^1\Delta_g$ имеет меньшую энергию и орбитальный момент, равный ± 2 . Молекулярный кислород в обоих возбуждённых состояниях называют *синглетным кислородом* и обозначают символом 1O_2 , хотя, как правило, большая часть возбуждённых молекул находится именно в ${}^1\Delta_g$ -состоянии.

Люминесценция молекулярного кислорода. Электронная структура молекулы кислорода подтверждается измерениями его поглощения и люминесценции, которые возникают при переходах электронов между уров-

ниями. Первые полосы поглощения были зарегистрированы ещё в начале XIX века Валластоном и Фраунгофером [31, 32]. Они были обнаружены в солнечном спектре, вследствие поглощения света атмосферой. В 1928 г. Малликен впервые связал наблюдаемую полосу поглощения при $\lambda = 760$ нм ($\hbar\omega = 1.63$ эВ) с $^1\Sigma_g^+$ -состоянием молекулярного кислорода [30]. Он также предсказал другую полосу, соответствующую $^1\Delta_g$ -состоянию, которую в 1933 г. обнаружили Эллис и Кнезер [33]. Как показали дальнейшие исследования, эта полоса соответствует переходу $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ с длиной волны $\lambda = 1271$ нм ($\hbar\omega = 0.98$ эВ).

В 1947 г. Капланом была обнаружена люминесценция, связанная с деактивацией $^1\Sigma_g^+$ -состояния в мономерах O_2 [34]. Затем были зарегистрированы и другие линии люминесценции, которые соответствуют переходам между уровнями, показанными на Рис. 1.8. Наибольшей интенсивностью, как правило, обладает линия при $\lambda = 1271$ нм ($\hbar\omega = 0.98$ эВ), поэтому она традиционно считается «отпечатком пальца» синглетного кислорода.

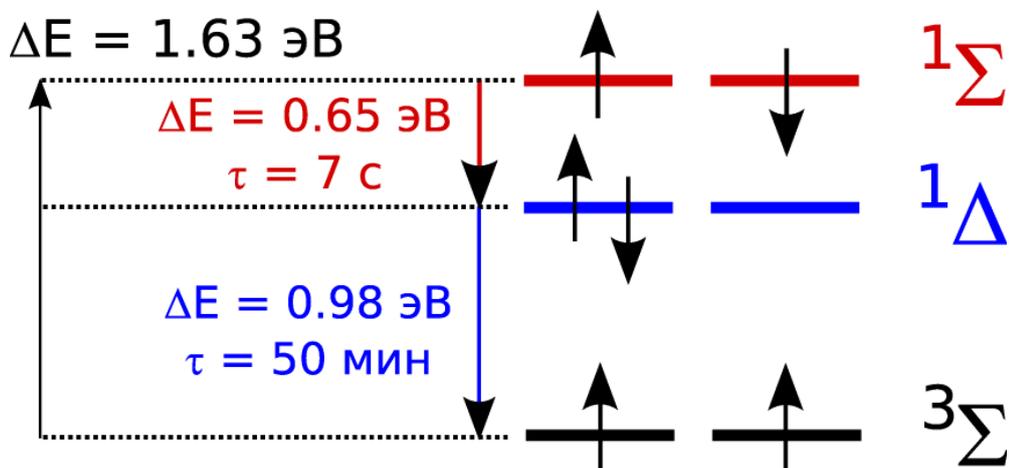


Рис. 1.8. Схема электронных переходов между основным и синглетными уровнями молекулярного кислорода. На схеме показаны разницы энергий и времена жизни в возбуждённых состояниях.

При высокой концентрации 1O_2 наблюдается люминесценция димеров

(димолей) $[(O_2)_2]$ при $\lambda = 632$ нм ($\hbar\omega = 1.96$ эВ) [35]. Впервые это явление было зарегистрировано в результате протекания химической реакции между H_2O_2 и $NaClO$, которая позволила достичь необходимой концентрации 1O_2 . Позднее удалось его наблюдать в результате фотосенсибилизированной генерации 1O_2 в растворах [36–39].

Несмотря на то, что полосы поглощения были открыты ещё в XIX веке, коэффициент поглощения O_2 очень низок, т.к. все внутримолекулярные переходы запрещены правилами отбора. Например, переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ запрещён из-за изменения чётности, спина и орбитального момента молекулы. Так как прямое оптическое возбуждение O_2 маловероятно, в указанных экспериментах для генерации 1O_2 использовался электрический разряд в газовой фазе или фотосенсибилизатор — молекула, которая эффективно передаёт энергию возбуждения молекуле O_2 [36, 40].

Излучательные и полные времена жизни синглетного кислорода. Деактивация 1O_2 в триплетное состояние может происходить двумя способами: излучательным и безызлучательным. Кинетику деактивации принято характеризовать двумя величинами. Излучательное время жизни τ_r — это время релаксации молекулы в идеальных условиях, когда безызлучательная релаксация полностью подавлена. По сути, это теоретическое значение, которое можно получить из квантово-механических расчётов. В газовой фазе при низком давлении τ_r можно измерить непосредственно в эксперименте: в этой системе молекулы мало взаимодействуют друг с другом.

τ_r монотонно зависит от давления p , изменяясь от 3845 с при $p \rightarrow 0$ до 8.5 с при $p = 100$ атм в случае перехода $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ и от 12 до 2 с в том же диапазоне давлений в случае перехода $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$. В диапазоне давлений 0-3 атм зависимость $\tau_r(p)$ линейна. В более плотных средах по-

является безызлучательный канал рекомбинации, поэтому деактивация характеризуется полным временем жизни τ_{full} , которое всегда меньше, чем τ_r в заданных условиях. В жидких средах $\tau_{full} \ll \tau_r$ из-за сильного тушения в результате соударений растворённого O_2 с молекулами жидкости [41–43].

Соударения молекул кислорода с молекулами некоторых газов (Ar, CO_2 и др.) приводят к резкому усилению полосы при $\lambda = 1271$ нм, достигающему 10^3 , связанному с ростом силы осциллятора электронного перехода ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ и уменьшением τ_r [42, 44–46]. Взаимодействие с тяжелыми атомами в молекуле растворителя (Br, I) приводит к резкому росту интенсивности полосы при $\lambda = 762$ нм, соответствующей переходу ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$. При этом интенсивность полосы при $\lambda = 1271$ нм остаётся практически неизменной.

Полное время релаксации из ${}^1\Delta_g$ -состояния τ_Δ зависит от растворителя. Это связано не только с различным темпом тушения люминесценции 1O_2 , но и с различными излучательными временами τ_r в разных растворителях. В большинстве органических растворителей $\tau_\Delta = 10 - 300$ мкс. τ_Δ увеличивается в растворителях, молекулы которых не содержат атомов водорода. В тетрахлорметане (CCl_4) τ_Δ достигает 30 мс [36, 37, 47], поэтому этот растворитель считается эталонным для экспериментов, посвящённых фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в жидкостях. В воде $\tau_\Delta = 3.1 \pm 0.5$ мкс [48]. Столь малое значение объясняется эффективной передачей энергии ОН-группам, путём возбуждения колебаний в них. Время жизни в тяжёлой воде (D_2O) возрастает до 60 мкс [48]. Данный факт подтверждает общее правило: замена атомов водорода на более тяжёлый дейтерий в растворителе всегда приводит к увеличению τ_Δ .

Интенсивность люминесценции определяется отношением $\frac{\tau_r}{\tau_{full}}$ и достигает максимума при равенстве времён. Поэтому, уменьшение τ_Δ в жидкостях частично компенсируется уменьшением τ_r , которое в CCl_4 составляет

≈ 5 с. Считая для кислорода в газовой фазе $\tau_r = \tau_{full} \approx 3845$ с., получим, что при равном темпе генерации 1O_2 , G , интенсивности люминесценции 1O_2 в CCl_4 , I_{CCl_4} , и в газовой фазе, I_{gas} , будут связаны соотношением:

$$\frac{I_{CCl_4}}{I_{gas}} = \frac{G \cdot \tau_{full}(CCl_4)/\tau_r^2(CCl_4)}{G \cdot \tau_{full}(gas)/\tau_r^2(gas)} = \frac{\tau_{full}(CCl_4)/\tau_r^2(CCl_4)}{1/\tau_r(gas)} \approx 4.6 \quad (1.6)$$

Таким образом, несмотря на значительное тушение люминесценции в растворе CCl_4 , её интенсивность будет приблизительно в 4.6 раза больше, чем в аналогичных условиях в газовой фазе.

Химические свойства синглетного кислорода. В газовой фазе и в растворах синглетный кислород может присутствовать в виде мономеров ${}^1\Delta_g$ и ${}^1\Sigma_g^+$ или в виде димеров: $({}^1\Delta_g {}^1\Delta_g)$; $({}^1\Delta_g {}^1\Sigma_g^+)$; $({}^1\Sigma_g^+ {}^1\Sigma_g^+)$. Молекулы синглетного кислорода в растворах сольватированы, т.е. находятся в составе комплексов соударения с молекулами растворителей. Как было показано выше, это приводит к трансформации электронной структуры и изменению вероятностей электронных переходов в молекуле O_2 . Химическая активность димеров и мономеров в ${}^1\Sigma_g^+$ -состоянии слабо изучена из-за малого времени жизни этих форм кислорода, поэтому ниже пойдёт речь о мономерах в ${}^1\Delta_g$ -состоянии.

Два электрона в молекуле O_2 занимают разные π_g -орбитали, поэтому молекула 1O_2 обладает свойствами бирадикала, вступая в реакции образования циклических перекисей. Это отличает синглетный кислород от свободных радикалов, которые сначала отрывают электрон от окисляющегося субстрата, а затем образуют новые свободные радикалы. Во многих случаях циклические перекиси нестабильны, поэтому конечными продуктами служат продукты их распада. Установлено, что 1O_2 способен окислять целый ряд биологически важных соединений: аминокислоты, белки, нук-

леотиды, липиды, каротиноиды, токоферолы и другие соединения [49–53].

Высокая химическая активность 1O_2 используется в методе ФДТ для лечения онкологических заболеваний. Молекулы 1O_2 окисляют жизненно важные вещества в раковых клетках, тем самым уничтожая их. Один из механизмов разрушения клетки — это перекисное окисление липидов. Этот процесс позволяет разрушать клеточную мембрану извне без генерации 1O_2 внутри клетки. Другой механизм действия 1O_2 — это разрушение сосудов в опухоли и ограничение её питания.

1.3. Влияние окисления нанокристаллов кремния на их фотолюминесценцию

Механизмы окисления поверхности кремния. Рассмотрим механизмы окисления поверхности кремния молекулярным кислородом, полагая исходной точкой рассмотрения атомарно-чистую поверхность или поверхность, пассивированную водородом [54]. На Рис. 1.9 показана зависимость поверхностного покрытия θ от дозы газообразного кислорода. Пустыми треугольниками и кругами на рисунке изображена зависимость в случае адсорбции кислорода на атомарно-чистой поверхности кремния с ориентацией (100). Из графика видно, что механизмы адсорбции различны при заполнении первого монослоя ($\theta < 1$) и при бóльших дозах кислорода. Первый этап адсорбции сопровождается диссоциацией молекулы O_2 на атомы O , которые связываются с приповерхностными атомами Si , насыщая, тем самым, оборванные связи. Помимо этого, атомы кислорода разрушают поверхностные $Si = Si$ димеры [55]. Экспериментальная зависимость при $\theta < 1$ хорошо аппроксимируется изотермой мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (сплошная линия на Рис. 1.9). Аппроксимация позволяет оценить коэффициент прилипания молекул $O_2 \approx 0.34$.

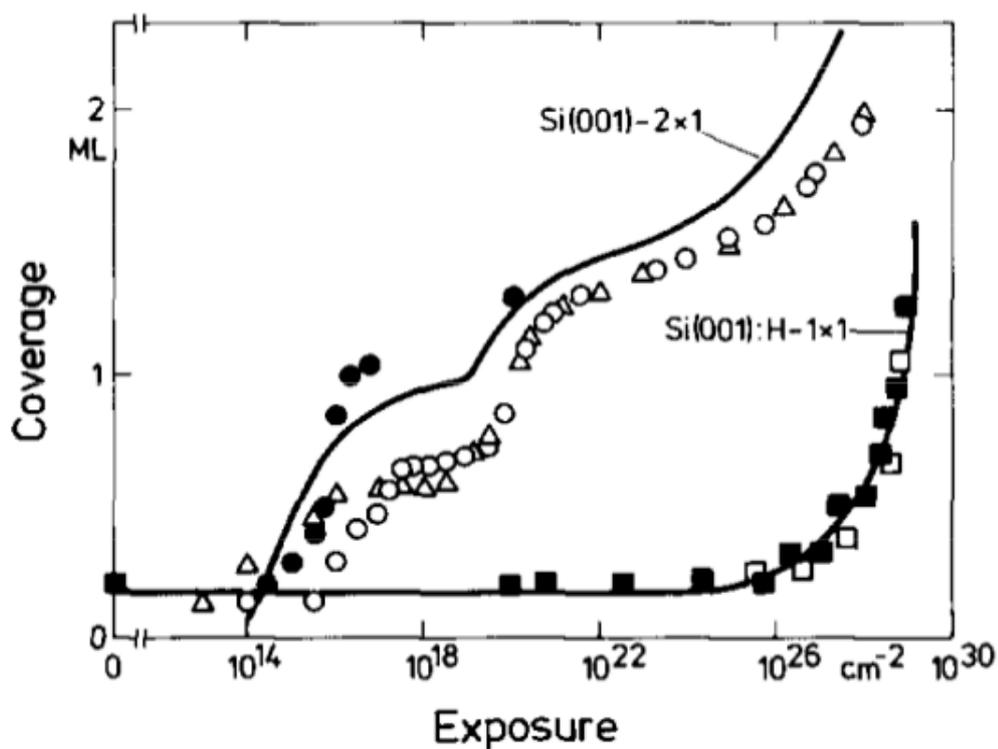


Рис. 1.9. Зависимость доли покрытия поверхности θ от дозы кислорода для атомарно-чистой (пустые треугольники и круги) поверхности кремния (100) и поверхности, покрытой водородом (квадраты). Сплошные линии — результат аппроксимации [54].

После полного покрытия поверхности монослоем, дальнейшее окисление протекает по механизму Мотта-Кабрера [56, 57]. Монослой молекул O_2 с высокой электроотрицательностью создаёт электрическое поле на поверхности, направленное в объём полупроводника. Глубину распространения поля можно считать равной толщине окисленного слоя. В самом начале окисления, сразу после заполнения одного монослоя, напряжённость поля максимальна и достигает $\approx 10^7$ В/см. Высокая напряжённость электрического поля приводит к диффузии молекул кислорода вглубь кристалла, либо, наоборот, к диффузии атомов Si на поверхность, аналогично тому, как это происходит в металлах. Н. Мотт в своей работе [58] предполагает, что кислород может диффундировать в виде анионов O_2^- , O^- или O^{2-} . Потенциал электрического слоя, называемого моттовским, остаётся неиз-

менным в процессе окисления, благодаря процессам туннелирования электронов из объёма полупроводника сквозь электрический слой. С ростом толщины слоя D напряжённость электрического поля падает, а туннелирование становится менее вероятным, поэтому процессы окисления со временем замедляются. Рост оксида можно описать следующим образом:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_c} + \frac{1}{D_m} \ln[a(N - N_c) + 1], \quad (1.7)$$

где $D_c = 0.14$ нм — толщина электрического слоя до начала окисления по механизму Мотта–Кабрера, $D_m = 7.4$ нм — характерная толщина слоя, $N_c = 1.4 \times 10^{19}$ см⁻² — доза, соответствующая этому слою, $a = 8.6 \times 10^{-13}$ — частотный фактор. Величина D_m позволяет оценить моттовский потенциал в кремнии около 1 В. Таким образом, адсорбированные ионы могут получать дополнительный 1 эВ энергии, что немаловажно для расчёта вероятностей тех или иных химических процессов на поверхности кремния.

Теория Мотта–Кабрера полностью подтверждается данными ИК-спектроскопии. Этот метод позволяет отличить поверхностные $Si - O$ связи от объёмных $Si - O - Si$, значительное число которых наблюдается после окисления кристалла. Для образования таких связей, должны разрушаться связи $Si - Si$, поэтому окисление может сопровождаться генерацией новых дефектов и ростом скорости поверхностной рекомбинации [25]. Аналогичный процесс возможен и при взаимодействии с углерод-содержащими газами: образование $Si - C - Si$ связей также происходит на небольшой глубине, а не на поверхности кристалла.

Важную роль играет пассивация поверхности кремния атомами водорода (см. чёрные квадраты на Рис. 1.9). Они полностью покрывают первый монослой поверхности, тем самым, занимая места, ответственные за образование сильного электрического поля атомами кислорода [54]. Покрытие

водородом практически не приводит к реконструкции поверхности: димерные $Si = Si$ связи не разрушаются. Это приводит к тому, что окисление в значительной мере затрудняется и покрытие первого монослоя происходит при дозах кислорода в 10^8 раз больше, чем на атомарно-чистой поверхности кремния [59–61]. При больших дозах O_2 окисление также протекает по механизму Мотта–Кабрера.

Авторы работы [54] пишут, что доза, равная 10^{30} cm^{-2} достигалась путём выдержки образца при давлении 1.6 бар в течение 3 месяцев. Несложные расчёты показывают, что процесс окисления при атмосферном давлении начинает протекать после 10 минут экспозиции. В качестве критерия начала процесса взята доза кислорода, равная 10^{26} cm^{-2} , при которой начинается резкий рост зависимости θ от дозы (см. чёрные квадраты на Рис. 1.9). Приблизительно, через сутки кислород образует монослойное покрытие, а через месяц слой оксида становится достаточно толстым, приближаясь к насыщению. Эти выводы подтверждаются работами, посвящёнными окислению кремниевых наночастиц, обзору которых посвящён следующий параграф.

Особенности окисления поверхности в кремниевых нанокристаллах.

Окисление кремниевых нанокристаллов во многом определяется теми же механизмами, что и окисление макрокристаллического кремния. Многие эффекты выражены сильнее из-за большой удельной поверхности наноструктурированных образцов. В работе [62] исследовалось термическое окисление ПК при давлении кислорода 0.2 Торр. На Рис. 1.10 показаны спектры образцов, отожжённых при различной температуре (*а*) и в течение различного времени (*б*). Поверхность образца была покрыта водородом, поэтому в ИК-спектрах исходного образца были зарегистрированы линии поглощения за счёт возбуждения валентных колебаний на $Si - H$

связях (нижний спектр на Рис. 1.10). В процессе окисления происходит разрушение $Si = Si$ связей и возникновение $Si - O - Si$ связей. Поскольку это происходит в непосредственной близости от поверхности нанокристалла, поверхностные атомы Si также связываются с атомами O, поэтому волновое число валентных колебаний $Si - H$ уменьшается. Это приводит к уменьшению исходных пиков $\nu(Si - H)$ и к появлению пиков, обозначенных на Рис. 1.10 как $\nu(-O_y Si - H_x)$, где x изменяется от 1 до 3.

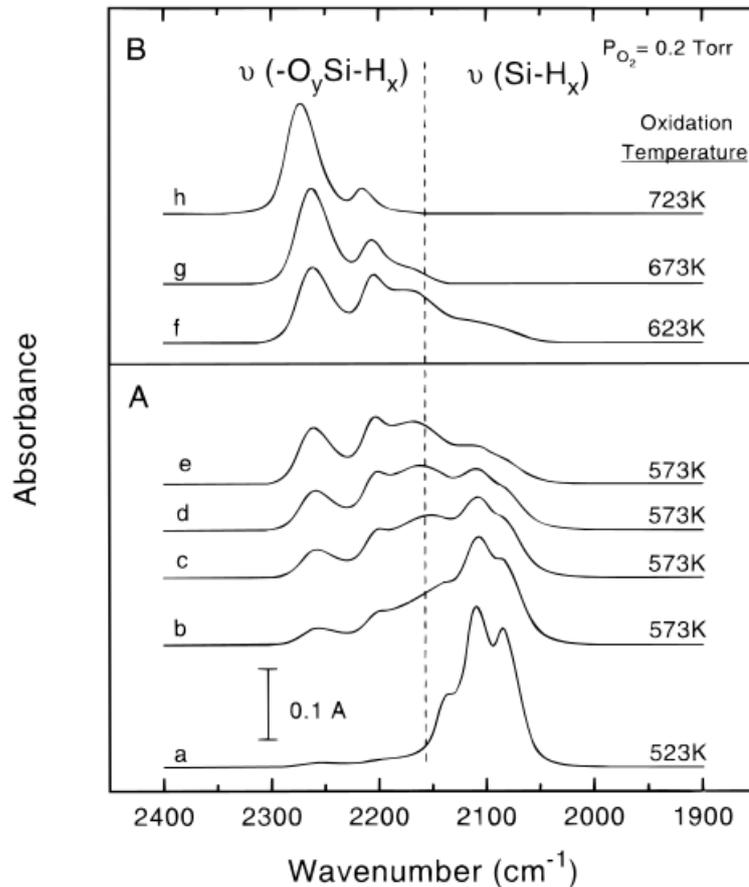


Рис. 1.10. ИК-спектры поглощения ПК. (А) На ранних стадиях окисления возникают линии поглощения на окисленных $\nu(O_y Si - H_x)$ связях. (В) Рост температуры приводит к росту интенсивности указанных линий и исчезновению линий поглощения на неокисленных $\nu(Si - H_x)$ связях [62].

Калориметрические измерения указывают на то, что окисление замедляется с течением времени: в течение первых двух часов выделяется боль-

шая часть суммарной энергии [63]. Окисление может происходить даже при низких температурах. В работе [64] изучалось взрывообразное окисление гидрогенизированного ПК адсорбированным кислородом при температуре 4К. Взрыв инициировался лазерным импульсом длительностью 300 пс и энергией фотона 3.67 эВ. Поглощение лазерного излучения приводило к десорбции атомов водорода с поверхности ПК. Тем самым освобождалось место для мономолекулярной диссоциативной адсорбции O_2 , которая приводит к возникновению электрического слоя и запускает окисление по механизму Мотта–Кабрера. Поскольку средний размер нанокристаллов в образце составляет ≈ 5 нм, экзотермическая реакция распространяется на весь образец, в результате чего происходит взрыв. За 1 мкс в результате реакции выделяется 12 кДж/г, что в 3 раза превышает энергетическую ёмкость тротила.

Рост оксидной оболочки уменьшает размер кремниевого нанокристалла, превращая его в, так называемую, структуру «ядро–оболочка» (англ. core-shell structure). Ввиду КРЭ, изменение диаметра кремниевого ядра приводит к сдвигу положения максимума спектров ФЛ в сторону больших длин волн [65, 66].

Интенсивность ФЛ связана с концентрацией центров безызлучательной рекомбинации, которые пассивируются в процессе термического окисления. Поэтому зависимость интенсивности ФЛ от времени отжига имеет немонотонный характер: сначала она растёт за счёт пассивации дефектов, а затем падает из-за полного окисления некоторых нанокристаллов [67]. Рис. 1.11 демонстрирует, что если окисление значительно, то помимо экситонной полосы ФЛ в спектре может появиться высокоэнергетичный пик, связанный с дефектной люминесценцией в SiO_2 [67]. Отличительной чертой этого типа люминесценции являются быстрые времена её релаксации ($\tau \approx 4$ нс) [68].

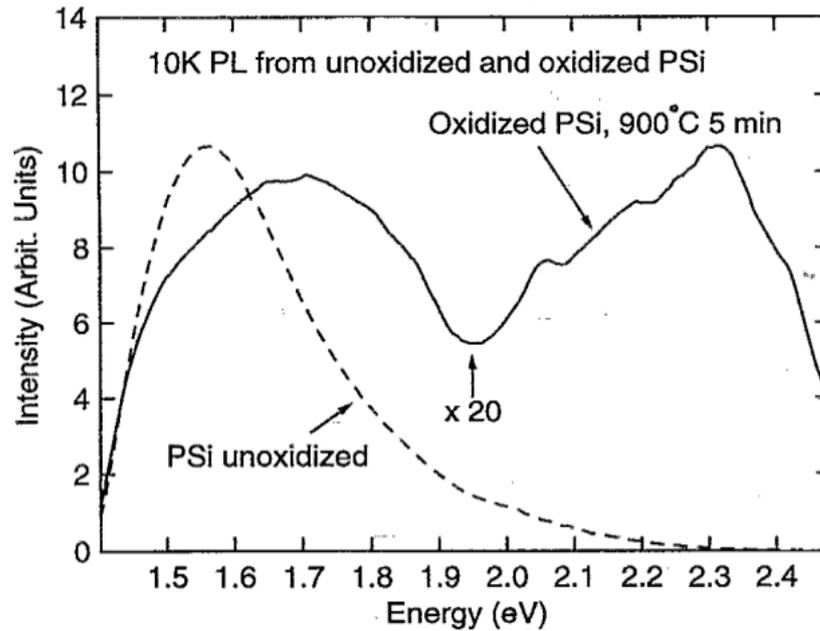


Рис. 1.11. Спектр ФЛ неокисленного (пунктирная кривая) и окисленного (сплошная кривая) образца ПК при T 10K. Окисление производилось при 900°C в течение 5 минут [67].

Данные по окислению образца при нормальных условиях за счёт кислорода воздуха, называемого также «старением», более противоречивы. В работах (см. Рис. 1.12) [65, 66, 68–71] сообщается о росте интенсивности ФЛ. Его также связывают с пассивацией центров безызлучательной рекомбинации в процессе окисления. Пассивация подтверждается ростом времён релаксации ФЛ после окисления на воздухе примерно в 2 раза [70]. Активационной энергии, как правило, недостаточно для полного окисления нанокристалла, поэтому процесс насыщается на временном промежутке от 2 [68] до 8 месяцев [69]. Старение образца всегда сопровождается ростом концентрации $Si - O - Si$ связей [68, 69, 71, 72]. Интенсивное окисление приводит к сдвигу полосы поглощения $\nu(Si - H)$ аналогично тому, как это происходит при термическом окислении [69]. На старение также может влиять фоновая подсветка: в работе [66] отмечается трёхкратное усиление

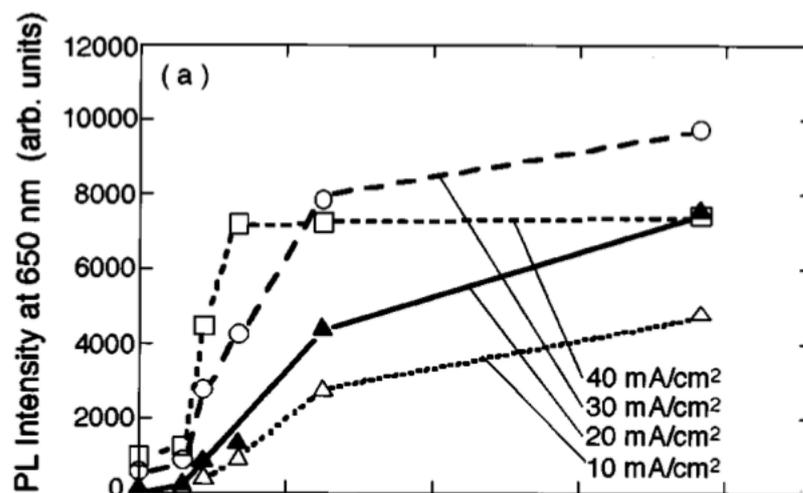


Рис. 1.12. Зависимость интенсивности ФЛ ПК от времени выдержки на воздухе. Для каждой кривой на графике указана плотность тока травления [68].

эффекта роста интенсивности ФЛ в условиях комнатной освещённости по сравнению с полной темнотой. Авторы объясняют это частичной ионизацией воздуха, которая приводит к ускорению окислительных реакций. Другой возможной причиной может быть взаимодействие неравновесных носителей заряда с молекулами кислорода.

Вместе с этим, нередко в литературе встречаются работы, в которых описывается противоположная тенденция: деградация ФЛ свойств в процессе окисления при комнатной температуре. Например, в работе [73] исследовано старение образцов ПК, причём характер зависимостей интенсивности ФЛ от времени выдержки на воздухе существенно отличается: для некоторых образцов имеет место рост интенсивности ФЛ, для некоторых — уменьшение, а в ряде случаев интенсивность не изменяется в пределах погрешности. Все зависимости насыщаются после 2 недель выдержки. Отметим, что для всех образцов, которые отличались в силу различных режимов травления и механического измельчения, был характерен монотонный сдвиг максимума спектра ФЛ в область меньших длин волн (см. Рис. 1.13). Объяснить разнообразие экспериментальных данных удаётся, если учесть

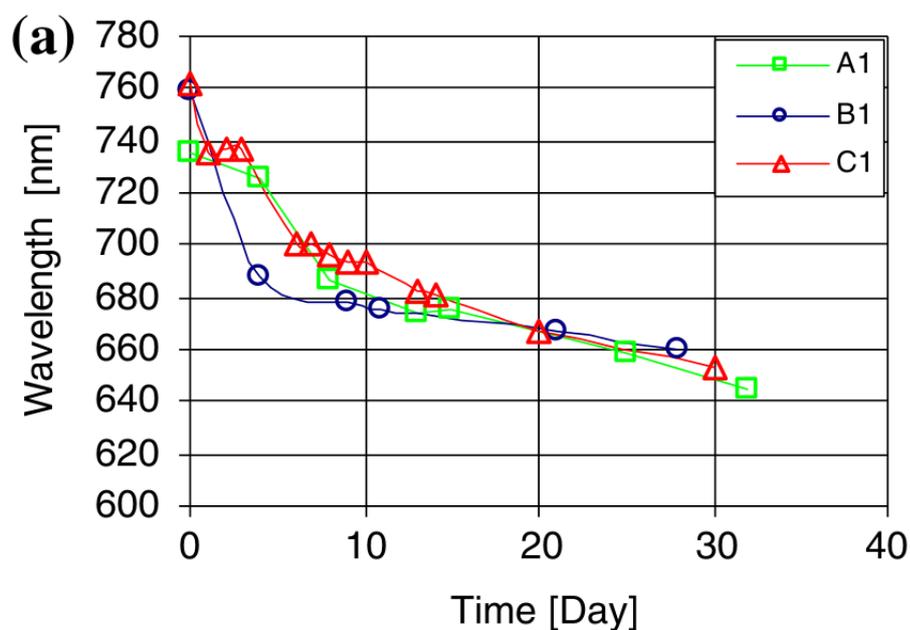


Рис. 1.13. Зависимость положения максимума спектра ФЛ ПК от времени выдержки на воздухе для трёх образцов [73].

влияние паров воды на окисление кремния [74].

Было установлено, что окисление осушенным воздухом приводило к деградации ФЛ, в то время как последующее нахождение в среде без специального осушивания приводило к восстановлению ФЛ. Старение образцов также приводило к сдвигу полосы ФЛ в сторону меньших длин волн. Таким образом, можно сделать вывод о том, что окисление образцов ПК на воздухе — процесс, зависящий от влажности воздуха и фоновой подсветки, поэтому эффект влияния окисления на интенсивность ФЛ может быть положительным, отрицательным или нулевым.

Фотодеградация ФЛ ПК была исследована в работе [75]. Авторы исследовали два типа образцов, которые отличались квантовым выходом ФЛ. Уменьшение квантового выхода достигалось путём 10-ти часового отжига образца при температуре 200°C . Был зафиксирован значительный рост поглощения на $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ связях образца с высоким квантовым выходом в процессе фотоокисления (плотность мощности лазерного излучения со-

ставляла 1 Вт/см^2). При этом, $\nu(Si - H_x)$ связи трансформировались в $\nu(-O_y - Si - H_x)$. Интенсивное фотоокисление приводило к генерации новых центров безызлучательной рекомбинации и значительному снижению интенсивности ФЛ. Свойства образца с низким квантовым выходом были стабильными, интенсивность пика $\nu(Si - H_x)$ сохранялась в течение всего часа фотоокисления. Температурные зависимости показывают активационный характер фотодеградации. Авторы связывают фотоокисление с реакцией атомов Si и синглетного кислорода, который образуется в подобных системах. Действительно, синглетный кислород — очень активное соединение, поэтому теоретически способен окислять кремниевые нанокристаллы. Разность между энтальпией $Si - Si$ (1.8 эВ) связи и энергией возбуждения молекулы кислорода (0.98 эВ) компенсируется, по мнению авторов, за счёт тепловых флуктуаций. Разрыв $Si - Si$ связи приводит к образованию мостиковых $Si - O - Si$ связей, а также к возникновению оборванных связей, центров безызлучательной рекомбинации, которые снижают интенсивность ФЛ.

Не опровергая эту гипотезу, хотелось бы предложить альтернативную, связанную с описанным выше механизмом окисления Мотта-Кабрера. Образцы с различным квантовым выходом имеют разную толщину оксидного покрытия. Это означает, что в образцах с высоким квантовым выходом может происходить окисление по указанному механизму, в то время как другой тип образцов имеет настолько толстый слой оксида, что его дальнейший рост невозможен. Освещение образца мощным источником излучения приводит к генерации носителей заряда, которые могут участвовать в окислении, ускоряя тем самым рост слоя оксида. Трансформация поверхностных $Si - H_x$ связей свидетельствует об образовании заряженного слоя на поверхности, который ускоряет диффузию молекул и ионов кислорода внутрь нанокристалла. Отметим, что в этом процессе могут участвовать

молекулы синглетного кислорода.

Таким образом, окисление ПК может по-разному влиять на его ФЛ свойства. Термическое окисление, которое протекает по активационному механизму, вызывает пассивацию центров безызлучательной рекомбинации и рост интенсивности ФЛ, если процесс далёк от полного окисления образца и образования SiO_2 . Низкотемпературное окисление молекулярным кислородом происходит по механизму Мотта–Кабрера, приводит к генерации новых дефектов, образованию мостиковых $Si - O - Si$ связей и снижению интенсивности ФЛ. Окисление воздухом может приводить к противоположному эффекту из-за пассивации парами воды старых и новообразующихся дефектов. Освещение образца приводит к возникновению неравновесных носителей заряда, поэтому в значительной мере катализирует окисление.

Интерфейс Si/SiO_2 . Окисления нанокристаллов избежать практически невозможно, поэтому, как уже было отмечено, для описания их свойств разумно использовать модель «ядро–оболочка». Важнейшую роль в такой структуре играет интерфейс — область перехода кремния в аморфный диоксид кремния. Из-за различий в кристаллической структуре ядра и оболочки на интерфейсе, как правило, присутствуют различные дефекты. Они существенно влияют на электронную структуру нанокристалла, поэтому ниже будут описаны некоторые из них.

Спектр ФЛ сдвигается в сторону меньших энергий фотона, если в нанокристалле присутствуют $Si = O$ связи на интерфейсе [76]. В работе [77] предполагается, что они образуются в результате диссоциации молекулы O_2 и соединения с интерфейсными атомами Si, которые имеют две оборванные связи.

Сдвиг спектра вызван частичной локализацией экситонов на связях

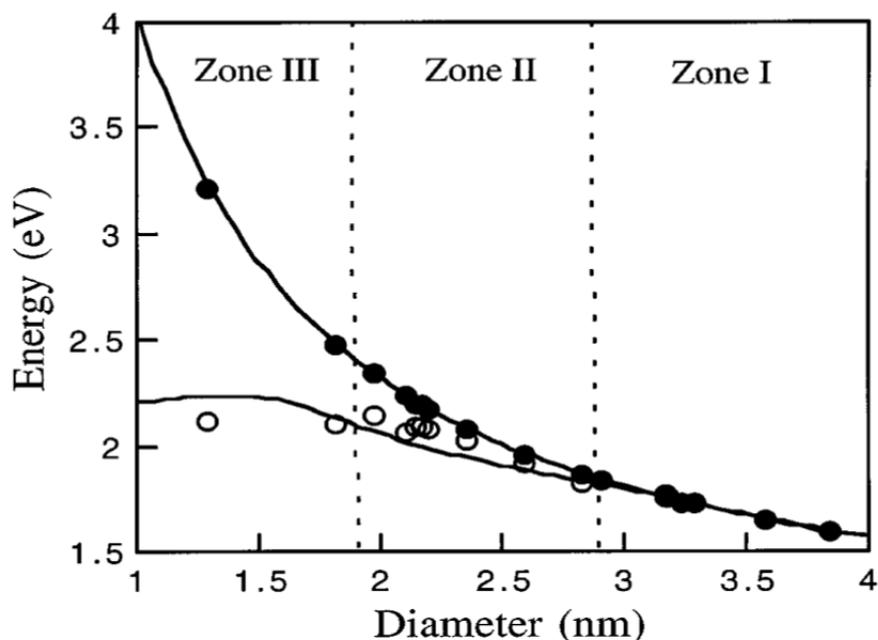


Рис. 1.14. Сравнение теоретической и экспериментальной энергии ФЛ как функции размера нанокристаллов. Верхняя линия соответствует запрещённой зоне свободных экситонов, нижняя — наименьшей энергии перехода в присутствии связи $Si = O$. Кружками показаны соответствующие экспериментальные значения [76].

$Si = O$, которая приводит к уменьшению энергии их аннигиляции. Захват экситонов на уровни, связанные с кислородом, происходит настолько эффективно, что, фактически, можно говорить об уменьшении величины E_g . Разница энергий свободных и захваченных экситонов растёт с уменьшением диаметра нанокристалла, достигая 1 эВ (см. Рис. 1.14).

Некоторые модели объясняют этот же эффект, пользуясь исключительно зонной теорией [78, 79]. Интерфейсный слой представляется как материал со строго определённой запрещённой зоной E_I^{gap} , равной 1.65 эВ (см. схему на Рис. 1.15). Данное значение подтверждается как экспериментом, так и теорией [80, 81]. Расчёты, выполненные для двумерного листа кремния, говорят о снижении запрещённой зоны от 2.6 до 1.65 эВ при увеличении доли окисленной поверхности [81]. Запрещённая зона ядра E_{core}^{gap} зависит от его диаметра D_{core} , поэтому $E_{core}^{gap} < E_I^{gap}$ при D_{core} большем

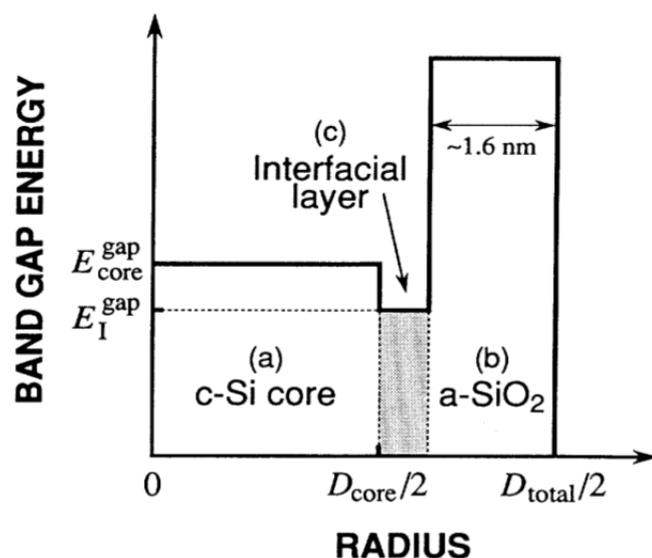


Рис. 1.15. Схема зонной структуры окисленного нанокристалла согласно модели, предложенной в работе [78].

некоторого D_{crit} и, наоборот, $E_{core}^{gap} > E_I^{gap}$ при $D_{core} < D_{crit}$. Квантово-размерная модель даёт оценку: $5 \text{ нм} < D_{crit} < 7 \text{ нм}$. Таким образом, в больших нанокристаллах экситон локализован в кремниевом ядре, а в малых — в тонком интерфейсном слое, то есть, фактически, на $Si = O$ связи. Локализация экситона растёт при уменьшении диаметра ядра, так как глубина потенциальной ямы увеличивается.

Эффект локализации экситона связывают с неподелёнными электронами парами атома O, который участвует в образовании $Si = O$ связи. Наличие двух неподелённых пар уменьшает делокализацию σ -электронов ближайшего атома Si, нарушая тем самым его sp^3 -гибридизацию. Некоторые исследователи говорят о том, что данный процесс приводит к изменению непрямозонной структуры кремния на прямозонную, повышая, тем самым, квантовый выход ФЛ [78].

Другой важный тип дефектов, который влияет на ФЛ свойства кремниевых нанокристаллов, — P_b -центры, оборванные связи на интерфейсе

Si/SiO_2 . Эти дефекты парамагнитны, поэтому их концентрацию C_{Pb} несложно измерить методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [82]. Она близка к 10^{10} см $^{-3}$ для свежеприготовленных образцов ПК, и увеличивается до 10^{12} см $^{-3}$ для окисленных образцов [83]. В литературе различают P_{b0} -центры, оборванные связи атомов кремния, которые не связаны с атомами О, и P_{b1} — те же дефекты в случае, если атом Si связан с различным числом О [84, 85].

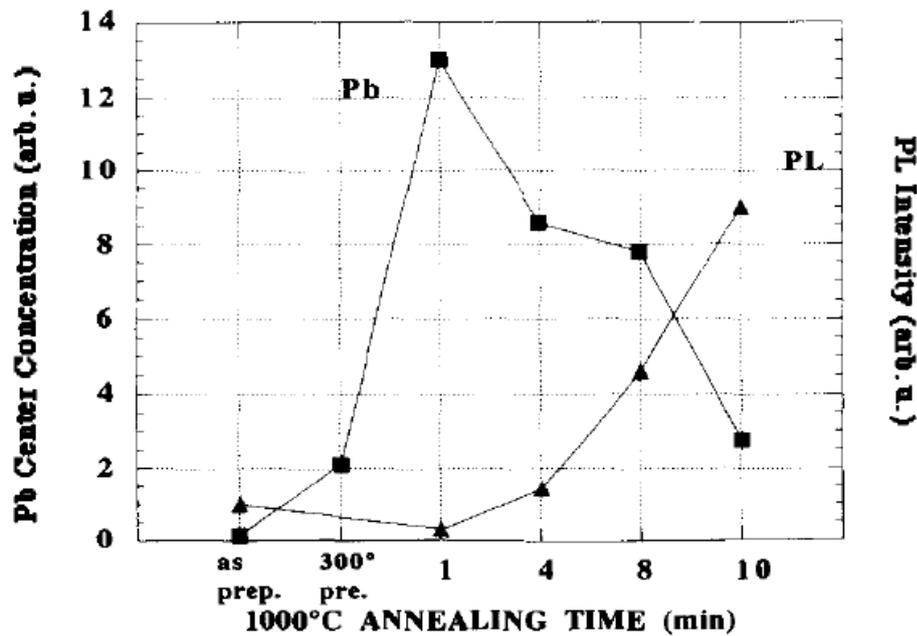


Рис. 1.16. Зависимость концентрации P_b -центров C_{Pb} в ПК и интенсивности его ФЛ I_{PL} от времени отжига при температуре $1000^\circ C$. Первая точка соответствует неотожжённо-му образцу, а вторая — образцу после предварительного отжига в течение 1 часа при температуре $300^\circ C$ [82].

Как уже было упомянуто выше, оборванные связи являются центрами безызлучательной рекомбинации, поэтому C_{Pb} чаще всего обратно пропорциональна интенсивности экситонной ФЛ кремниевых нанокристаллов I_{PL} (см. Рис. 1.16). В данном примере для изменения концентрации P_b -центров использовался кратковременный высокотемпературный отжиг в атмосфере

ре кислорода. В начале окисления шёл процесс интенсивной генерации новых дефектов, связанный с образованием интерфейса Si/SiO_2 , который затем сменила пассивация дефектов, индуцированных взаимодействием с молекулами кислорода. Несмотря на очевидную корреляцию величин C_{Pb} и I_{PL} , P_b -центры — далеко не единственный фактор, влияющий на ФЛ. Действительно, C_{Pb} в свежеприготовленном образце ниже, чем в отожжённом в течение 10 минут, но, при этом, и I_{PL} в нём ниже. Это может быть связано с изменением электронной структуры нанокристаллов из-за окисления, а не с влиянием дефектов.

Поскольку P_b -центры и связи $Si = O$ локализованы в тонком интерфейсном слое, вероятность рекомбинации экситонов на P_b -центре высока и растёт с уменьшением размера нанокристалла. Этот интуитивный факт подтверждён расчётами, которые показывают, что скорость рекомбинации может изменяться на 4 порядка при изменении E_g от 1.5 до 3 эВ [86]. На темп рекомбинации влияет положение уровней в запрещённой зоне: чем ближе к её центру расположен уровень дефекта — тем выше скорость рекомбинации. P_{b0} -центры имеют сравнительно широкий электронный спектр, который покрывает всю запрещённую зону, а P_{b1} -центры характеризуются узкими линиями вблизи центра запрещённой зоны, поэтому они более активные центры безызлучательной рекомбинации, чем P_{b0} [87].

Следует отметить, что в кремниевых нанокристаллах могут быть и более экзотические дефекты. Например, расчёты показывают, что уровни в запрещённой зоне, возможно, вызваны, так называемыми дефектами, типа «кислородная вакансия–пероксидный мост» [88]. Как показано на Рис. 1.17, дефект представляет из себя $Si - O - O - Si$ структуру, при этом один из атомов кремния должен иметь $Si - Si$ связь. Этот центр способен принимать 1 электрон, заряжаясь отрицательно, что вполне вероятно, учитывая

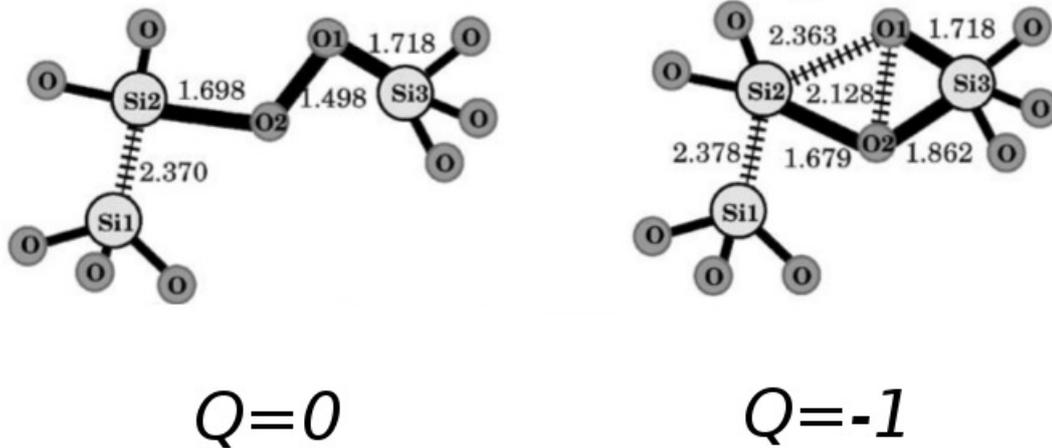


Рис. 1.17. Структура дефекта типа «кислородная вакансия–пероксидный мост». Слева изображена незаряженная модификация, справа — комплекс с захваченным электроном. Числами указаны расстояния между атомами в Ангстремах [88].

его близость к зоне проводимости в кремнии. При этом происходит изменение конфигурации центра, связь $O-O$ сильно ослабляется практически до состояния диссоциации, что позволяет каждому атому кислорода образовывать связи с обоими атомами кремния. По сути, центр трансформируется в пару $Si-O-Si$ связей при его отрицательном заряде. Нейтрализация заряда приводит обратной реконфигурации, усилению $O-O$ связи и образованию пероксидного моста. Наличие подобных центров может существенно влиять на интенсивность ФЛ, поскольку наличие локализованного заряда приводит к быстрой рекомбинации экситонов и падению квантового выхода ФЛ.

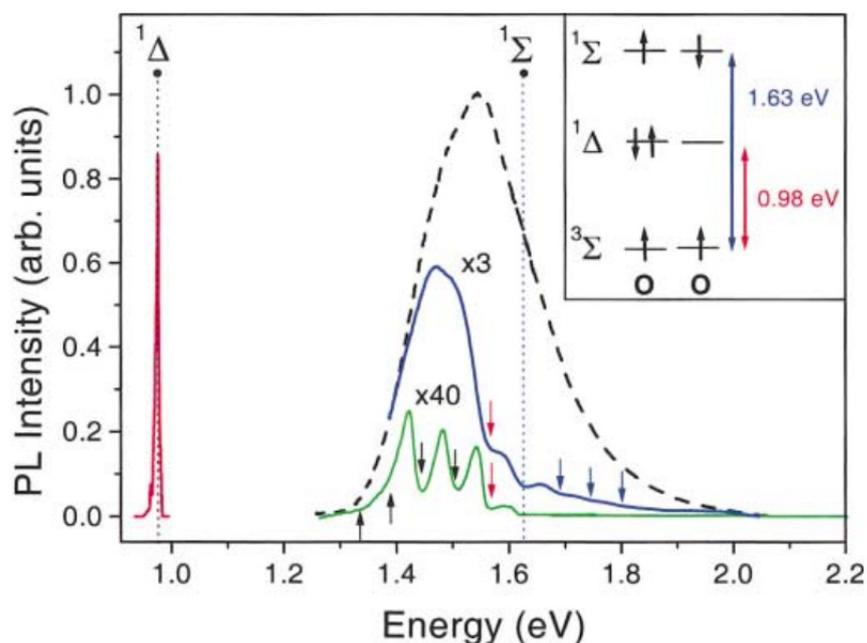


Рис. 1.18. Спектры ФЛ ПК в вакууме (чёрный пунктир), в кислороде при $T = 50K$ (синяя кривая) и при $T = 5K$ (зелёная кривая). Красная кривая соответствует люминесценции 1O_2 при $T = 5K$. На вставке показана схема уровней энергии в молекуле O_2 [4].

1.4. Процесс передачи энергии электронного возбуждения от нанокристаллов кремния к молекулам кислорода

Спектральные особенности переноса энергии. В работе [4] впервые были представлены данные о фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в слоях ПК. Авторы наблюдали сильное тушение ФЛ ПК в присутствии адсорбированного O_2 , которое сопровождалось люминесценцией кислорода на длине волны 1271 нм ($\hbar\omega = 0.98$ эВ), соответствующей переходу ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma$. На Рис. 1.18 представлены спектры ФЛ ПК в вакууме (чёрный пунктир), в кислороде при давлении $P = 10^{-2}$ бар и температуре $T = 50K$ (синяя кривая), в кислороде при $P = 10^{-4}$ бар и $T = 5K$ (зелёная кривая), а также ФЛ O_2 (красная кривая). Эти данные свидетельствуют

о переносе энергии от экситонов, фотовозбуждённых в кремниевых нанокристаллах, к молекулам кислорода, адсорбированных на их поверхности. Присутствие акцепторов энергии — молекул O_2 — открывает новый канал рекомбинации экситонов, который конкурирует с излучательной рекомбинацией, поэтому интенсивность ФЛ уменьшается. Тушение экситонной ФЛ усиливается с понижением температуры, что связано с ббольшим заполнением триплетных экситонных уровней. Пунктиром на Рис. 1.18 показана энергия возбуждения $^1\Sigma$ -состояния молекулы O_2 , равная 1.63 эВ. Минимум при данной энергии говорит о резонансном механизме передачи энергии. Дополнительные минимумы, показанные на рисунке стрелками, связаны с участием в процессе ТО-фононов, которые повышают вероятность фотосенсибилизации, если разность энергии ФЛ $\hbar\omega$ и энергии возбуждения кислорода равна целому числу энергий фононов. С ростом температуры минимумы уширяются, поэтому даже при $T = 50K$ различим только один минимум, соответствующий процессу с испусканием одного фонона.

Аналогичные выводы можно сделать, анализируя спектральные зависимости функции тушения Q (представлены на Рис. 1.19) при различных температурах. Величина Q определяется как отношение интенсивностей ФЛ в бескислородной среде I_{vac} и в среде в молекулами кислорода I_{oxy} :

$$Q(\hbar\omega) \equiv \frac{I_{vac}(\hbar\omega)}{I_{oxy}(\hbar\omega)} \quad (1.8)$$

Более удобной для оценки качества фотосенсибилизатора оказывается, так называемая, эффективность передачи энергии от сенсбилизатора к молекулам кислорода, η_E , которая принимает значения от 0 до 1:

$$\eta_E(\hbar\omega) \equiv \frac{I_{vac}(\hbar\omega) - I_{oxy}(\hbar\omega)}{I_{vac}(\hbar\omega)} \quad (1.9)$$

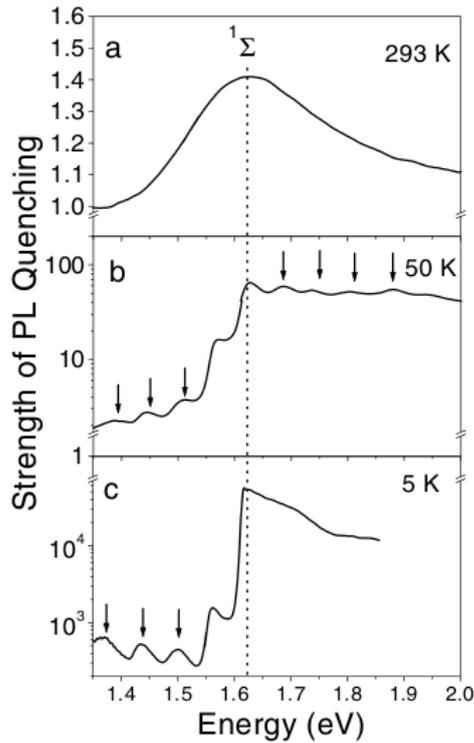


Рис. 1.19. Спектральная зависимость функции тушения ФЛ ПК Q при температурах 293К (а), 50К (b) и 5К (с) [4].

Из формулы (1.9) видно, что $\eta_E = 0$, если спектры ФЛ нанокристаллов в различных атмосферах совпадают, и $\eta_E = 1$, если достигается полное тушение спектра в присутствии кислорода. Как видно из рисунка 1.19, при низких температурах Q может достигать $\sim 10^5$, т.е. η_E близко к 1. При такой высокой эффективности переноса, почти все молекулы кислорода находятся в синглетном состоянии, а, значит, должна наблюдаться люминесценция димолей $O_2 - O_2$ в видимом диапазоне. Данная люминесценция никем не была зарегистрирована в подобных системах, что оставляет вопрос о корректности определения величины η_E открытым. Разработка более аккуратной методики измерения η_E — одна из задач данной диссертации.

Механизм переноса энергии. Механизм переноса энергии подробно описан в работе [89]. Он представляет из себя, так называемый, прямой электронный обмен Фёрстера–Декстера между экситонами в кремниевых нанокристаллах и молекулами кислорода, в котором экситон играет роль донора энергии (D), молекула кислорода — акцептора (A) [90, 91]. Молекула кислорода адсорбируется на поверхности нанокристалла, при этом происходит перекрывание электронных облаков молекулы кислорода и экситона, который образуется в нанокристалле после поглощения им светового кванта. Поскольку изменение спина запрещено правилами отбора, кислород не может перейти из триплетного состояния в синглетное в изолиро-

ванном состоянии. Однако, взаимодействие с электронами с нанокристалле позволяет ему «обменять» свой электрон на электрон экситона с противоположным спином (см. схему 1.20).

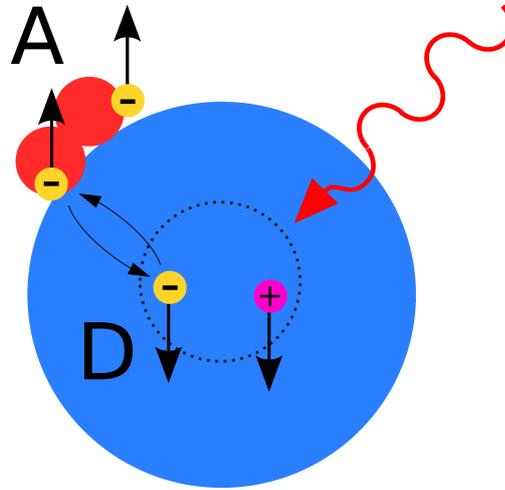


Рис. 1.20. Схема механизма фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода (механизм Фёрстера–Декстера). Поглощение фотона (красная стрелка) в нанокристалле приводит к возникновению экситона (показан пунктиром) — связанного состояния электрона (-) и дырки (+). Затем нанокристалл (донор — D) и молекула кислорода (акцептор — A), показанная в виде двух красных кругов — атомов кислорода, обмениваются электронами с противоположными проекциями спина (показаны стрелками). В результате экситон аннигилирует, а молекула кислорода переходит в синглетное состояние ($S = 0$).

Процесс завершается аннигиляцией экситона и переходом молекулы кислорода в состояние $^1\Sigma$. Закон сохранения энергии требует равенства энергий аннигиляции экситона и возбуждения молекулы кислорода. Это определяет резонансный характер возбуждения молекул O_2 и наличие пика функции $Q(\hbar\omega)$. Константа переноса энергии k_{dexter} экспоненциально убывает с увеличением расстояния между донором и акцептором энергии R_{DA} [91]:

$$k_{dexter} \sim J \cdot \exp\left\{-2\frac{R_{DA}}{L}\right\}, \quad (1.10)$$

где L — сумма радиусов внешних электронных оболочек донора и акцептора, а J — спектральный интеграл:

$$J = \int_0^{+\infty} I_D(\nu)\epsilon_A(\nu)d\nu. \quad (1.11)$$

Здесь I_D — интенсивность ФЛ донора, ϵ_A — коэффициент поглощения акцептора, ν — длина волны. Экспоненциальная зависимость константы переноса энергии от R_{DA} подтверждается экспериментальными данными. Монослойное покрытие поверхности нанокристалла оксидом приводит к существенному уменьшению эффективности генерации 1O_2 , а оксид толщиной в несколько монослоёв полностью подавляет генерацию.

Другое свидетельство в пользу предложенного механизма Декстера — эксперименты с магнитным полем [89]. Состояния экситона и O_2 вырождены по проекции спина, поэтому они способны обмениваться электронами с противоположной проекцией спина. При помещении образца в сильное магнитное поле с индукцией порядка нескольких Тл вырождение снимается. В этих условиях экситон и молекула O_2 должны меняться электронами с различной энергией во внешнем магнитном поле, поэтому эффективность генерации снижается. Это приводит к уменьшению тушения спектров, т.е. к росту интенсивности ФЛ нанокристаллов в атмосфере кислорода при увеличении индукции магнитного поля.

Исследование с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР также может быть использован для изучения процессов генерации синглетного кислорода в слоях кремниевых нанокристаллов. Например, в работе [92] была продемонстрирована оригинальная методика измерения доли молекул синглетного кислорода на поверхности наночастиц. Как уже упоминалось выше, распространённым типом дефектов в ПК яв-

ляются P_b -центры, «оборванные» (ненасыщенные) связи атомов кремния на интерфейсе $Si - SiO_2$. В незаряженном состоянии они парамагнитны, их g-фактор близок к 2.

Мощность радиоизлучения достигала сравнительно высоких значений ($I_{exc} = 650$ мВт), поэтому сигнал P_b -центров полностью насыщался в вакууме, частично насыщался в кислороде при освещении и не насыщался в кислороде в темновых условиях. Это объясняется парамагнитными свойствами молекул кислорода. Триpletный кислород может обмениваться энергией со спиновыми центрами в нанокристаллах, поэтому в его присутствии насыщения не происходит. В вакууме нет резервуара подобной ёмкости, способного получать энергию от P_b -центров, поэтому уже при небольших мощностях радиоизлучения большинство P_b -центров переходит в возбуждённое состояние и более не поглощает микроволновые кванты. В условиях освещения часть молекул кислорода переходит в синглетное состояние, их парамагнетизм существенно уменьшается, поэтому образцы в этих условиях занимают промежуточное состояние между образцами в кислороде в темновых условиях и в вакууме.

Влияние фотовозбуждённых нанокристаллов на клеточные культуры.

Одно из наиболее перспективных применений кремниевых нанокристаллов в качестве фотосенсибилизаторов O_2 — уничтожение нежелательных групп клеток. Например, 1O_2 может убивать раковые клетки; в этом случае данный метод можно использовать для лечения онкологических заболеваний. Для исследования фотодинамического эффекта кремниевых наночастиц несколько научных групп провели эксперименты на клеточных культурах *in vitro* [93–95]. Так, например, в работе [93] было продемонстрировано уничтожение 70% клеток в результате фотовозбуждения в присутствии кремниевых нанокристаллов в культуре (концентрация

достигала 2.5 г/л). В то же время в темновых условиях количество клеток оставалось неизменно в пределах погрешности. Авторы связывают фотодинамический эффект с генерацией синглетного кислорода.

К аналогичным результатам пришли исследователи из США [94], которым удалось добиться уничтожения 40% клеток при концентрациях наночастиц ≈ 25 мг/л. В работе также была оценена эффективность генерации $^1O_2 \approx 17\%$ с помощью химических ловушек. Однако, данная оценка представляется завышенной, т.к. реакция химических ловушек может быть связана с генерацией других активных форм кислорода, таких как супероксид O_2^- или перекись водорода H_2O_2 .

Этот вывод подтверждают данные, представленные в работе [95]. В ней исследовалась генерация активных форм кислорода (не только 1O_2) кремниевыми наночастицами в культурах клеток с помощью флуоресцентной ловушки. Наибольшей активностью обладали неокисленные образцы ПК, в то время как термически окисленные наночастицы были практически инертны: уровень флуоресценции был сравним с контрольным образцом без наночастиц.

1.5. Выводы из литературного обзора

Свойства кремниевых нанокристаллов, а также механизмы их взаимодействия с молекулами кислорода описаны в литературе весьма подробно. Объяснена природа ФЛ кремниевых нанокристаллов с помощью квантово-размерного эффекта. Показано, что окисление в кислороде или сухом воздухе уменьшает квантовый выход ФЛ, в то время как наличие паров воды приводит к пассивации дефектов и росту интенсивности ФЛ. Показано, что $Si = O$ связи играют роль центров локализации экситонов в нанокристаллах с диаметром менее 3 нм, а P_b -центры — тушителей экситонной

ФЛ. Обнаружен эффект фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов и проведены исследования по оценке эффективности генерации синглетного кислорода косвенными методами.

При этом остался неохваченным круг важных проблем, решение которых необходимо для применений препаратов на основе кремниевых нанокристаллов в медицине. Так, например, до сих пор не описаны процессы генерации синглетного кислорода в порошках ПК при комнатной температуре с использованием прямых методов регистрации синглетного кислорода с помощью его люминесценции с энергией фотона 0.98 эВ. Данная задача представляется важной как с практической точки зрения — именно в таких условиях должны применяться нанокристаллы для фотодинамической терапии, так и с фундаментальной: при комнатной температуре процессы адсорбции протекают одновременно с десорбцией кислорода, его диффузией по системе пор как в основном состоянии, так и в возбуждённом. Фотосенсибилизированный активный кислород может влиять на свойства нанокристаллов за счёт физического или химического взаимодействия.

В литературе отсутствует полное исследование фотосенсибилизационных и ФЛ свойств водных суспензий кремниевых нанокристаллов. Так, например, отсутствуют эксперименты по прямому измерению интенсивности люминесценции фотосенсибилизированного нанокристаллами синглетного кислорода, что вызвано малыми временами жизни возбуждённых молекул кислорода в водной среде. Не установлена роль взаимодействия молекул синглетного кислорода с поверхностными центрами в кремниевых нанокристаллах, которое может приводить к существенному снижению концентрации синглетного кислорода.

До сих пор не проведено корректного сравнения квантового выхода фотосенсибилизированной кремниевыми нанокристаллами генерации син-

глетного кислорода и времени его жизни в газовых и водных средах. В связи с этим, опираясь на представленные в литературе данные, невозможно отделить влияние на генерацию синглетного кислорода свойств поверхности нанокристаллов от свойств среды.

Стабильность фотосенсибилизационных свойств нанокристаллов в процессе фотовозбуждения в атмосфере кислорода изучена неполностью: необходимо исследовать зависимости интенсивности экситонной ФЛ, люминесценции синглетного кислорода и концентрации дефектов от времени фотовозбуждения. Это позволит разделить вклады изменения квантового выхода ФЛ экситонов в нанокристаллах, переноса энергии молекулам кислорода и деактивации синглетного кислорода в триплетное состояние в интенсивность люминесценции синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами.

Наконец, в литературе не хватает корректного сравнения кремниевых нанокристаллов с органическими фотосенсибилизаторами, которое позволяет определить квантовые выходы фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами, используя эталонные фотосенсибилизаторы. Анализ фотосенсибилизационных свойств кремниевых нанокристаллов позволит оценить дальнейшие перспективы их использования в методе ФДТ.

Глава 2

Методика эксперимента

2.1. Получение образцов

Получение пористого кремния методом электрохимического травления. Исследуемые образцы представляли из себя слои ПК, а также порошки, полученные измельчением слоёв, и водные суспензии на их основе. Для получения ПК использовался метод электрохимического травления монокристаллических пластин кремния (с-Si). Схема электрохимической ячейки показана на Рис. 2.1. Подложки кремния были легированы бором, имели ориентацию (100) и удельное сопротивление $\rho = 1 \cdots 10 \Omega \cdot \text{см}$. Диаметр подложек — 10 см.

В качестве электролита использовалась смесь 48% водного раствора плавиковой кислоты (HF) и этилового спирта (C_2H_5OH) в соотношении 1:1. Плотность тока травления j составляла от 40 до 80 мА/см². Как показал эксперимент, j слабо влияет на явления, описанные в диссертации, поэтому, в основном, результаты получены для образцов с $j = 60$ мА/см². Тот же вывод касается и состава электролита: использование растворов с соотношением $HF : C_2H_5ON$, равным 1:2, 2:1, 2:3 и прочим, приводит к изменению массового выхода образца, однако, в контексте поставленных проблем, варьирование состава электролита существенной роли не играет.

Для обеспечения однородного омического контакта на обратную сторону подложки с-Si методом магнетронного распыления наносился слой алюминия толщиной ≈ 1 мкм. Затем подложки отжигались при температуре 450°C в течение 1.5 часов на воздухе. Это позволило значительно уменьшить сопротивление контакта и повысить однородность травления.

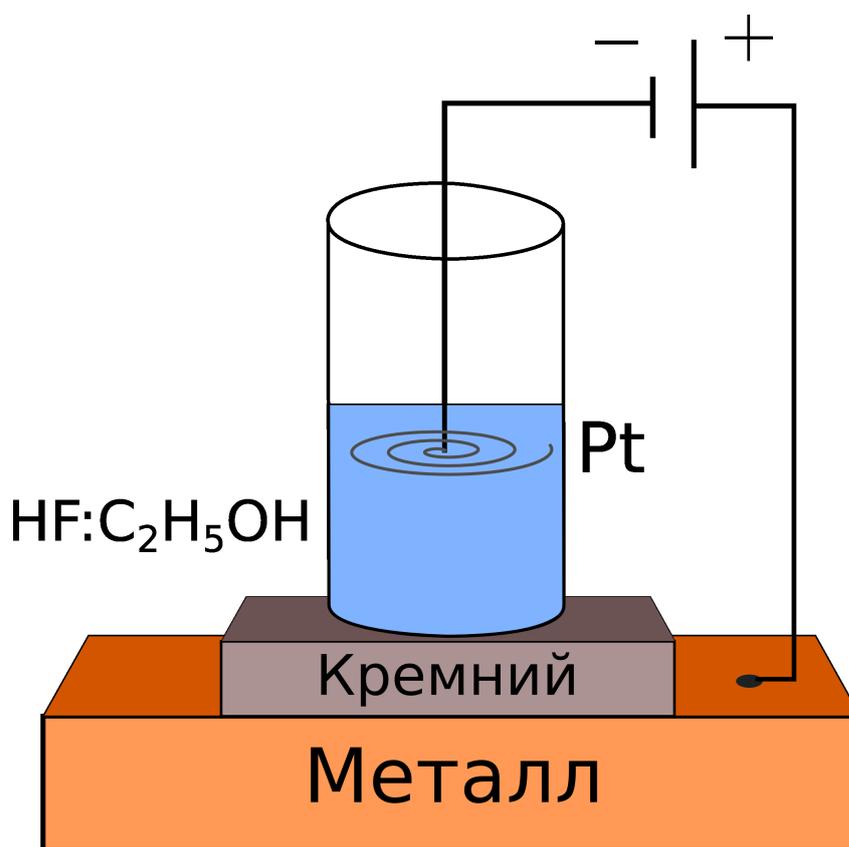


Рис. 2.1. Схема электрохимической ячейки для получения ПК.

В качестве анода выступала пластина $c\text{-Si}$, в качестве катода — платиновая проволока, погружённая в электролит. Для получения порошков ПК через электролит подавалось 5 кратковременных импульсов тока с плотностью 600 mA/cm^2 после окончания травления. При этом происходила «электрополировка» подложки [96], а пористый слой отделялся от подложки.

После удаления электролита из ячейки, производилась промывка полученных плёнок ПК дистиллированной водой с целью удаления остатков электролита из пор. Затем отслоенные плёнки ПК высушивались на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Получение суспензий кремниевых наночастиц. В работе использовалось два способа получения водных суспензий кремниевых наночастиц. Первый метод заключался в смешивании дистиллированной воды с порош-

ком, полученным измельчением больших кусков (~ 1 мм) ПК в агатовой ступке. Суспензии, полученные таким способом были нестабильны (осадок появлялся в течение 5 минут), поэтому для работы с ними использовалась магнитная мешалка.

Второй способ включал в себя ультразвуковую обработку суспензий с последующей экстракцией средней фракции из сосуда, что позволяло исключить агломераты наночастиц, которые быстро всплывают или выпадают в осадок. Ультразвуковая обработка производилась с помощью ванны УЗВ 6-0 , 063/37, частота ультразвука составляла 37 кГц, мощность — 40 Вт. Время обработки составило 15 минут. Суспензии, полученные данным способом, были значительно стабильнее (осадок выпадал в течение нескольких часов), именно они использовались в качестве объекта исследования в большинстве экспериментов, описанных в данной диссертации.

Фотография суспензии приведена на Рис. 2.2а, та же суспензия, освещаемая ультрафиолетовым лазером, показана на Рис. 2.2б.

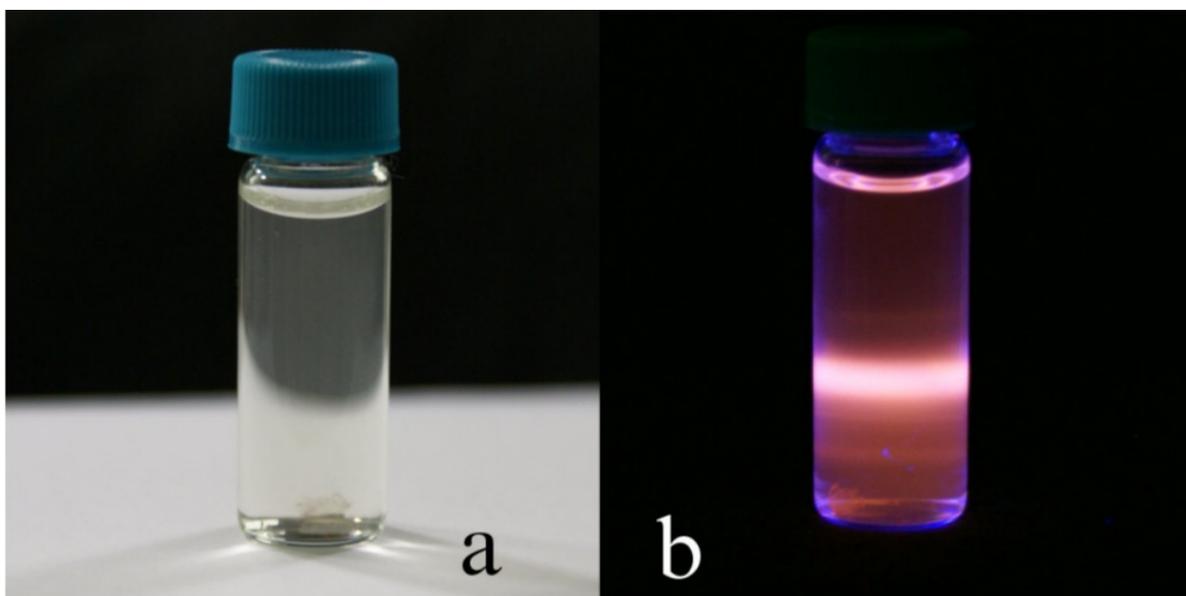


Рис. 2.2. Фотографии а) водной суспензии ПК. б) Та же суспензия при возбуждении УФ лазером ($\lambda = 337$ нм).

Насыщение и обеднение водных суспензий кислородом производилось с помощью пропускания газообразного кислорода и азота, соответственно, через суспензию. Для этого использовались газовые баллоны с химически-чистыми газами, к которым подключалась медицинская инфузионная система. Игла, из которой выходил газ, погружалась на дно сосуда с водной суспензией. Система позволяла контролировать поток газа, который в большинстве случаев составлял 1 л/мин.

2.2. Исследование структурных свойств

Микрофотографии образцов были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA (ускоряющее напряжение 120 кВ).

Для получения инфракрасных спектров поглощения использовался Фурье-спектрометр Bruker IFS 66v/S в диапазоне волновых чисел 800–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Измерения производились в вакууме с остаточным давлением 10^{-3} Торр.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены с использованием спектрометра LabRam Horiba Jobin Yvon HR800 в диапазоне 100–1000 см^{-1} с разрешением 0.1 см^{-1} при возбуждении He–Ne (633 нм) или Ar (488 нм) лазерами. Чтобы исключить нагрев образца, измерения производились с использованием ослабляющих фильтров 0.3, 0.6 и 1 дБ.

Измерение спектров рентгеновской диффракции производилось с использованием установки Huber G760 Image Plate Camera, линией *Cu K α* ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Удельная площадь поверхности, пористость и распределение пор по размерам в образцах ПК были определены методом низкотемпературной

адсорбции азота с использованием системы Quantachrome Ins. Nova 4200e. Для оценки удельной площади поверхности измерялись изотермы адсорбции–десорбции, которые были аппроксимированы модельными кривыми в рамках подхода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Перед измерениями образцы подвергались дегазации в течение 4 часов при температуре 120°C.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследуемых образцов были получены на спектрометре Bruker ELEXSYS-500 с рабочей частотой 9.5 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спинов/Гс. Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР с помощью ртутной лампы мощностью 100 Вт. Исследования проводились при комнатной температуре.

Размеры наночастиц в суспензиях измерялись методом динамического рассеяния света (другое название — фотонная корреляционная спектроскопия). Для того чтобы избежать многократного рассеяния, измерения производились с разбавленными образцами с концентрацией наночастиц от 5 до 100 мг/л. Измерения производились на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Ins.) Средний диаметр рассчитывался с использованием автокорреляционной функции света, рассеянного наночастицами. Для этого использовалась программа, разработанная производителем оборудования.

2.3. Исследование люминесцентных свойств

Принципиальная схема установки для измерения ФЛ свойств образцов показана на Рис. 2.3. В такой конфигурации установка использовалась для измерения ФЛ слоёв и порошков наночастиц ПК без контакта с жидкостями. Лазерный луч (показан синим), проходя через фильтр (4), отражаясь от зеркала (2), попадает внутрь вакуумной камеры через кварцевые стенки и поглощается образцом. ФЛ образца (показана в виде красных лучей,

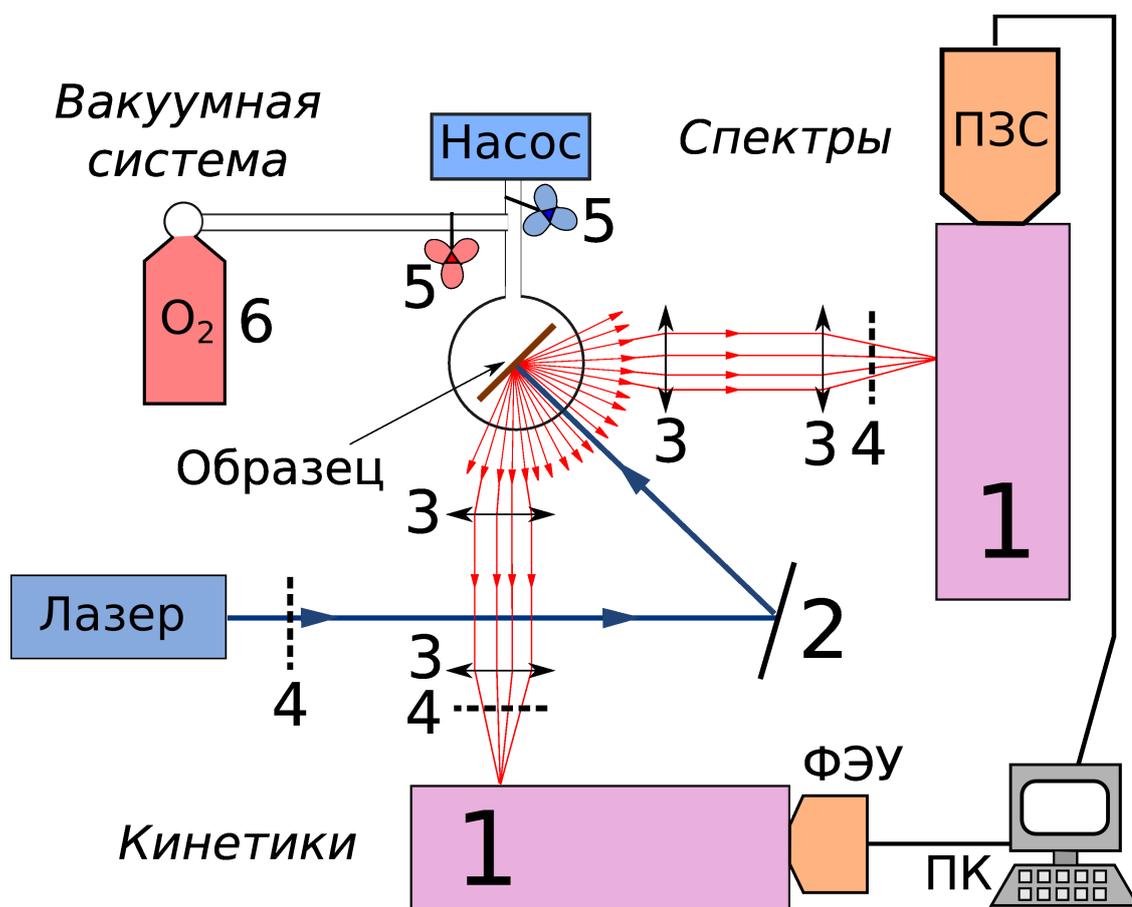


Рис. 2.3. Схема экспериментальной фотолюминесцентной установки.

исходящих из образца) собирается с помощью двух систем линз (3) и фокусируется на входных щелях монохроматоров (1). Для отсекающего второго порядка дифракции и рассеянного лазерного излучения перед входной щелью монохроматоров устанавливаются фильтры. Затем сигнал попадает во входное окно ПЗС-матрицы для измерения спектров ФЛ, либо на вход фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) для измерения кинетик релаксации ФЛ при заданной монохроматором длине волны. Синхронизация лазерных импульсов и ФЭУ осуществлялась с помощью осциллографа (не показан на схеме). Далее данные поступали на персональный компьютер.

Наличие вакуумной системы позволяло исследовать влияние кислорода на ФЛ свойства образца. Камера, показанная в центре схемы в виде серой окружности, была подсоединена к вакуумному насосу и баллону с

кислородом (6). Откачка и подача кислорода регулировалась кранами (5). Давление в камере контролировалось с помощью специального датчика (не показан на схеме).

Измерения ФЛ суспензий производились на том же оборудовании, но, при этом, вакуумная камера демонтировалась и вместо неё устанавливался держатель стеклянных сосудов, в которых находились суспензии. Пропускание потока пузырьков азота и кислорода осуществлялось с помощью медицинской инфузионной системы (так называемая, «капельница»), подключённой непосредственно к газовому баллону. Регулировка скорости потока осуществлялась с помощью уменьшения сечения шланга; скорость изменялась в диапазоне 0.1 — 1 л/мин.

В качестве источников излучения использовались следующие лазеры:

1. Непрерывный аргоновый лазер Spectra Physics с перестраиваемой длиной волны. Мощность излучения лазера достигает 1 Вт. В настоящей работе использовались, главным образом, линии в ультрафиолетовой ($\lambda = 364$ нм) и в зелёной ($\lambda = 532$ нм) области спектра.
2. Импульсный азотный лазер LTB Lasertechnik Berlin MNL-800. Длина волны 337.1 нм, длительность импульса менее 1 нс, энергия импульса — 400 мкДж, пиковая мощность — 400 кВт, максимальная частота повторения импульсов — 10 Гц.
3. Квазинепрерывные твердотельные лазеры компании «Лазер-экспорт» с длинами волн 532 и 473 нм. Мощность излучения — 50 мВт.
4. Непрерывный He-Ne лазер. Длина волны — 632.8 нм, мощность излучения — 20 мВт.

Регистрация спектров ФЛ осуществлялась с помощью следующего оборудования:

1. ПЗС-камера Proscan на базе прямоугольной матрицы, сопряжённая с монохроматором SOLAR TII. Диапазон чувствительности камеры: от 300 до 1100 нм. Дифракционная решётка 300 шт./мм. Матрица охлаждается элементом Пельтье до -15°C . Время накопления сигнала изменялось в разных экспериментах от 10 мс до 5 с.
2. Усиливающая ПЗС-камера Princeton Ins. Pimax, обладающая большей чувствительностью, но меньшим диапазоном: от 400 до 900 нм. В качестве монохроматора использовался Acton SP 2500 с дифракционными решётками 150 и 300 шт./мм.
3. Инфракрасная ПЗС-камера Princeton Ins. OMA-V, охлаждаемая жидким азотом, с монохроматором Acton SP 2300. Диапазон чувствительности камеры: от 800 до 1700 нм. Применение данной камеры позволило зарегистрировать слабый сигнал люминесценции $^1\text{O}_2$.
4. Фотоэлектронный умножитель Hamamatsu с диапазоном чувствительности от 200 до 850 нм. Использовался вместе с монохроматором МДР (фирма ЛОМО), оснащённым дифракционной решёткой 600 шт./мм. Для получения кинетик ФЛ использовались осциллографы Agilent и Tektronics с временным разрешением около 5 нс. Большинство измерений производились с использованием дополнительной входной нагрузки с сопротивлением 4.5 кОм. Это позволило увеличить чувствительность системы, при временном разрешении 1 мкс.

Для вакуумирования образца использовались форвакуумный и турбомолекулярные насосы, которые позволили достичь остаточного давления менее 10^{-4} Торр. В экспериментах по генерации $^1\text{O}_2$ использовался химически-чистый кислород. Измерение давления производилось датчиками Baratron MKS Ins. с суммарным диапазоном измерений от 10^{-7} до 10^4

Торр.

Спектры ФЛ подвергались компьютерной обработке, которая позволяла исключить влияние фоновой засветки, темновых токов оборудования, спектральной чувствительности в различных областях спектра.

Для выявления линий инфракрасного свечения 1O_2 из экспериментального спектра ФЛ, полученного в атмосфере кислорода, вычитался спектр того же образца, полученный в вакууме, домноженный на линейную функцию. Это позволило полностью вычесть вклад, связанный с ФЛ дефектов в ПК, и построить временные зависимости интегральной интенсивности 1O_2 .

Чтобы исключить влияние электромагнитных наводок на кинетики ФЛ, из всех кинетик производилось вычитание кинетики, полученной при работающем лазере (т.к. наводки связаны с лазером), но при закрытой входной щели монохроматора.

2.4. Кремниевые нанокристаллы в биологических экспериментах *in vitro*.

В экспериментах *in vitro* использовались клеточные линии Нер-2 (рак лёгкого человека), CF2Th (тимоциты собаки), модифицированные геном зелёного флуоресцентного белка (GFP — green fluorescent protein), а также ЗТЗ НИН (модифицированные фибробласты мыши). Кремниевые наночастицы были стерилизованы, путём автоклавирования в течение 30 минут при добавочном давлении 0.5 атмосферы перед добавлением в культуральную среду. Клетки, содержащие кремниевые наночастицы, исследовались с помощью конфокального микроскопа Leica TCS SP5, который позволял наблюдать люминесценцию непосредственно в живых клетках.

За 30 часов до начала анализов в клеточную культуру CF2Th добавлялся индуктор RSL-1, которые провоцировал синтез GFP. ФЛ GFP харак-

теризуется сравнительно узкой линией испускания вблизи 515 нм (зелёный свет). Кремниевые наночастицы были добавлены в культуру CF2Th через 5 часов после добавления индуктора и за 25 часов до начала эксперимента. Клеточные ядра были окрашены с помощью добавления 5 микрограмм красителя Hoechst за 30 минут до начала эксперимента. ФЛ Hoechst характеризуется люминесцентной линией вблизи 460 нм (синий свет).

Подсчёт количества раковых клеток был произведён стандартным методом гемоцитометрии с помощью цитофлуориметра Partec PAS III. Анализ состава ДНК также был произведён с помощью проточного цитофлуориметра.

Глава 3

Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Результаты исследования структурных свойств образцов пористого кремния

ФЛ с высоким квантовым выходом и эффективная генерация синглетного кислорода наблюдается только в ансамблях кремниевых нанокристаллов с определённой структурой. Они должны обладать малыми размерами, низкой концентрацией дефектов кристаллической решётки, высокой пористостью и другими свойствами. Данный раздел посвящён исследованию структурных свойств полученных образцов кремниевых нанокристаллов, для которых удалось наблюдать физические явления, описанные в последующих главах.

Электронная микроскопия пористых наночастиц. На Рис. 3.1 и Рис. 3.2 показаны изображения образца ПК, полученные с помощью ПЭМ в разном масштабе. Как видно из рисунка, частицы ПК представляют из себя относительно плотное скопление нанокристаллов с размерами около 5 нм. Размер получаемых частиц ПК связан с методом его изготовления, который можно отнести к серии методов «сверху–вниз»: от макроскопического материала к наночастицам.

Комбинационное рассеяние света. Одной из ключевых характеристик образцов является средний размер нанокристаллов. Например, эта величина определяет форму спектра ФЛ нанокристаллов. Спектры ком-

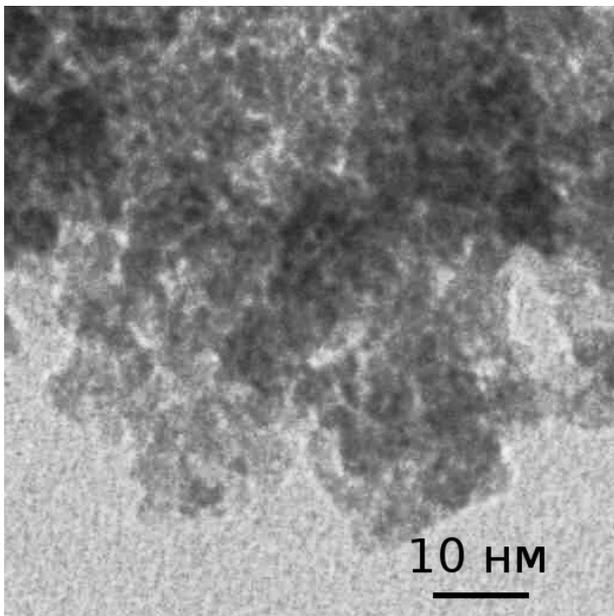


Рис. 3.1. Микрофотография (ПЭМ) ПК в крупном масштабе.

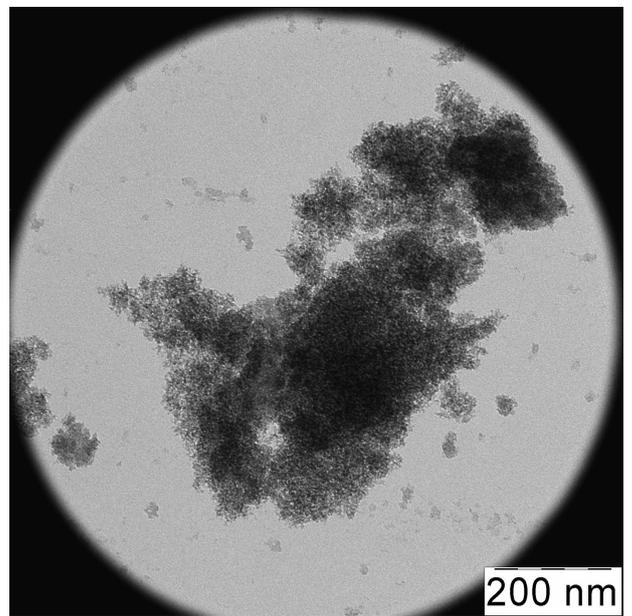


Рис. 3.2. Микрофотография (ПЭМ) ПК в мелком масштабе.

бинационного рассеяния света (КРС) позволяют оценить средний размер нанокристаллов, а также долю кристаллической и аморфной фаз в образце. На Рис. 3.3 показаны спектры КРС пористых кремниевых наночастиц (красная кривая) и эталонного кристаллического кремния (чёрная кривая). Известно, что спектры КРС кремниевых кристаллов имеют узкую линию рассеяния на оптических фононах с волновым числом $\approx 520.5 \text{ см}^{-1}$. Если размер кристаллита составляет менее 10 нм, линия КРС уширяется и сдвигается в сторону меньших энергий.

$$\delta\nu = -52.3(0.543/D)^{1.586}, \quad (3.1)$$

где $\Delta\nu$ — сдвиг максимума спектра КРС из-за пространственного ограничения относительного его положения в кристаллическом кремнии (в см^{-1}), а D — размер нанокристалла в нанометрах. Из уравнения (3.1) можно оценить размер нанокристаллов в наночастицах ПК ≈ 4 нм, что согласуется с результатами микроскопии ПЭМ. Аморфную фазу кремния связывают с относительно широкой линией с максимумом при 490 см^{-1} [97]. Как видно из Рис. 3.3, аморфная фаза в свежеприготовленных образцах ПК практи-

чески отсутствует.

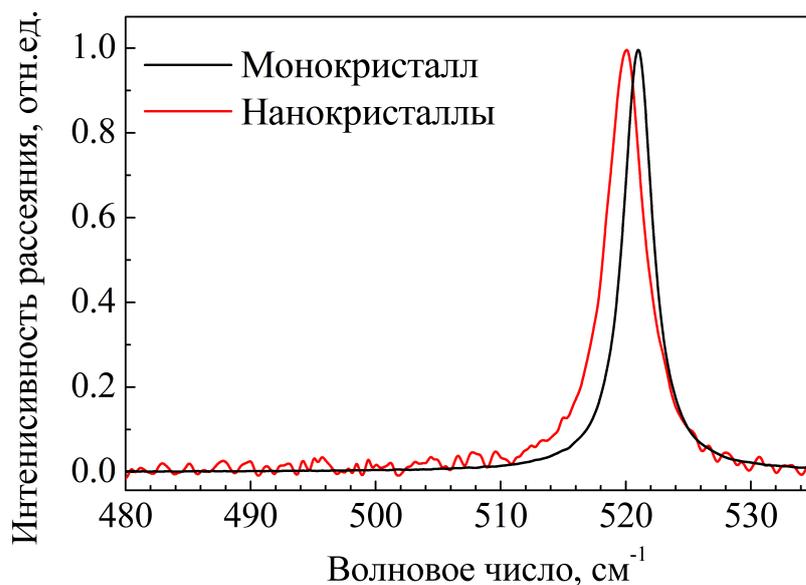


Рис. 3.3. Спектры КРС пористых кремниевых наночастиц (красная кривая) и эталонный спектр кристаллического кремния (чёрная кривая).

Рентгеновская дифракция. Структура наночастиц ПК была также исследована с помощью рентгеновской дифракции с целью подтверждения данных ПЭМ и КРС. Узкие пики на Рис. 3.4 соответствуют дифракции на крупных нанокристаллах диаметром более 10 нм, где размерный эффект уширения пиков отсутствует. Наряду с узкими пиками, на графике присутствуют также уширенные пики с теми же положениями максимумов. Они соответствуют дифракции нанокристаллов малого размера, который можно оценить с помощью формулы Дебая–Шерера [98]:

$$\hat{D} = \frac{k\lambda}{(\Delta\Theta)\cos\Theta}, \quad (3.2)$$

где \hat{D} — средний диаметр нанокристаллов, $k \approx 0.94$, λ — длина волны рентгеновского излучения, $\Delta\Theta$ — полуширина пика, с максимумом при

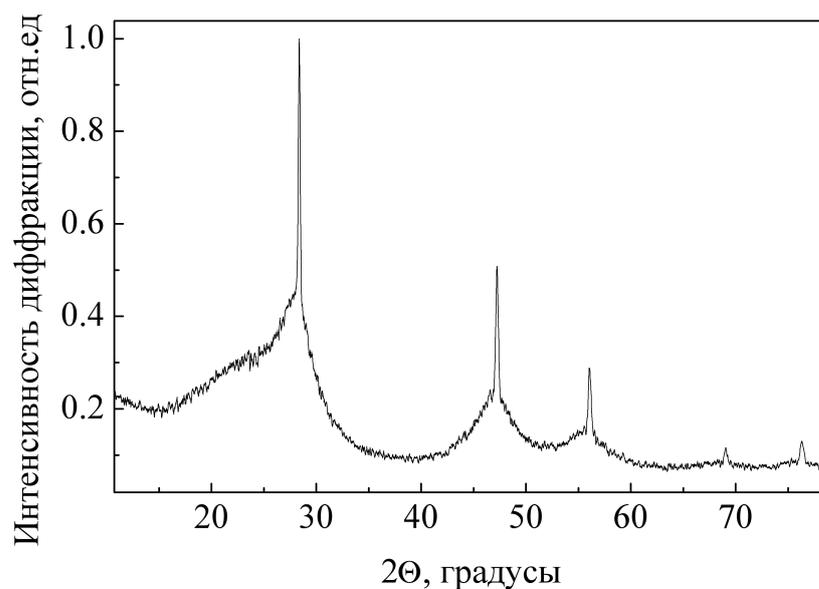


Рис. 3.4. Зависимость интенсивности рентгеновской дифракции образцов пористых наночастиц от двойного угла отклонения.

угле дифракции Θ . Для пористых наночастиц $\hat{D} = 3.5 \pm 0.5$ нм, что подтверждает оценки, полученные из спектров КРС. Широкий пик с максимумом вблизи 20 градусов вызван присутствием в образце рентгеноаморфной фазы кремния [99]. Поскольку в спектрах КРС пористых наночастиц отсутствуют линии аморфного кремния, можно сделать вывод о более высокой чувствительности метода рентгеновской дифракции в контексте определения наличия аморфной фазы.

Низкотемпературная адсорбция азота. Адсорбционные измерения позволяют определить пористость материала, его удельную поверхность и получить распределение пор по размерам. На Рис. 3.5 показано искомое распределение для наночастиц ПК. Из графика видно, что значительная часть диаметров пор попадает в диапазон от 1 до 4 нм. Более крупные поры практически отсутствуют. В образце присутствуют, так называемые, микропоры, т.е. поры с диаметром менее 2 нм. Достоверно оценить распре-

деление микропор по размерам данным метод не позволяет, тем не менее, можно с уверенностью говорить о наличии значительного количества микропор в образце.

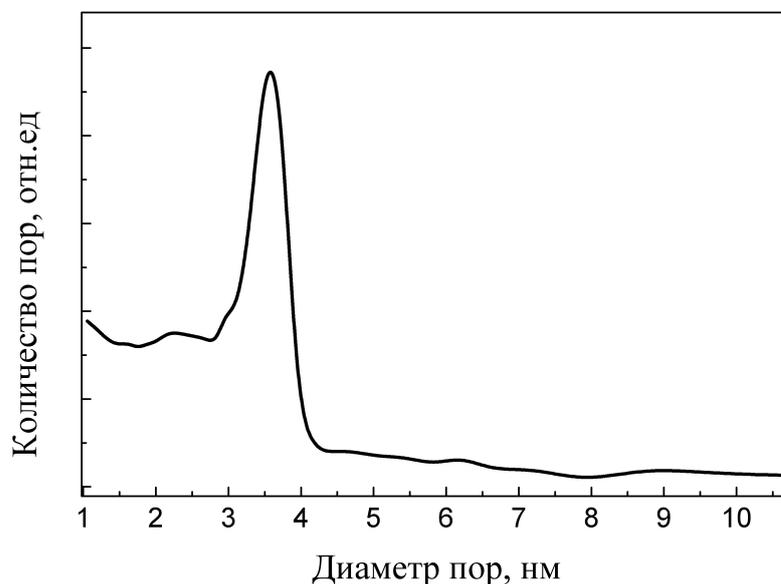


Рис. 3.5. Распределение пор по размерам в образцах ПК.

Диаметр нанокристаллов также можно оценить, учитывая удельную площадь поверхности, S , которая оказалась равной $550 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$. Для этого воспользуемся формулой, которую нетрудно получить, предполагая сферическую форму нанокристаллов:

$$\hat{D} = \frac{6}{S\rho_{Si}}, \quad (3.3)$$

где плотность кремния $\rho_{Si} = 2.3 \text{ г}/\text{см}^3$. Отсюда $\hat{D} = 5 \pm 1 \text{ нм}$. Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции азота подтверждают оценки среднего диаметра нанокристаллов, приведённые выше.

Пористость образца составила $55 \pm 5 \%$. Отметим, что указанное значение представляется заниженным, т.к. образец содержит значительное количество микропор, объём которых невозможно измерить с помощью данного метода.

Более корректная оценка пористости может быть получена с помощью гравиметрического метода, хотя этот подход может давать завышенную оценку. Суть метода заключается в измерении массы монокристаллической подложки до и после травления (разность равна Δm_{wafer}), а также массы полученного образца m_{PSi} . Используя формулу:

$$P = \frac{m_{PSi}}{\Delta m_{wafer}}, \quad (3.4)$$

получим значение пористости в диапазоне от 65% до 85% в зависимости от условий травления.

Таким образом, исследуемые образцы ПК обладают малым размером нанокристаллов кремния, составляющим по данным разных методов от 3.5 до 5 нм, что обеспечивает их эффективную ФЛ в видимой и ближней ИК области спектра, в то время как высокая пористость и развитая поверхность — взаимодействие и обмен энергией с адсорбированными молекулами кислорода.

Инфракрасная спектроскопия. Состав поверхности, который можно определить с помощью ИК-спектроскопии, в значительной степени влияет на ФЛ свойства образцов, особенно на процессы переноса энергии адсорбированным молекулам. На Рис. 3.6 показаны спектры свежеприготовленных (красная кривая) и окисленных (синяя кривая) образцов ПК. Окисление образца было связано с его выдержкой на воздухе в течение 2 месяцев.

В спектрах поглощения свежеприготовленных образцов наблюдаются интенсивные пики поглощения на 640, 910 см^{-1} и приблизительно 2100 см^{-1} , которые соответствуют верным и ножничным колебаниям $Si - H$ и деформационным колебаниям $Si - H_x$ ($x=1,2,3$) связей, соответственно [100]. Поверхность, покрытая водородом, типична для ПК, полученного электрохимическим травлением [101]. Кроме того, пик вблизи 1050 см^{-1} ,

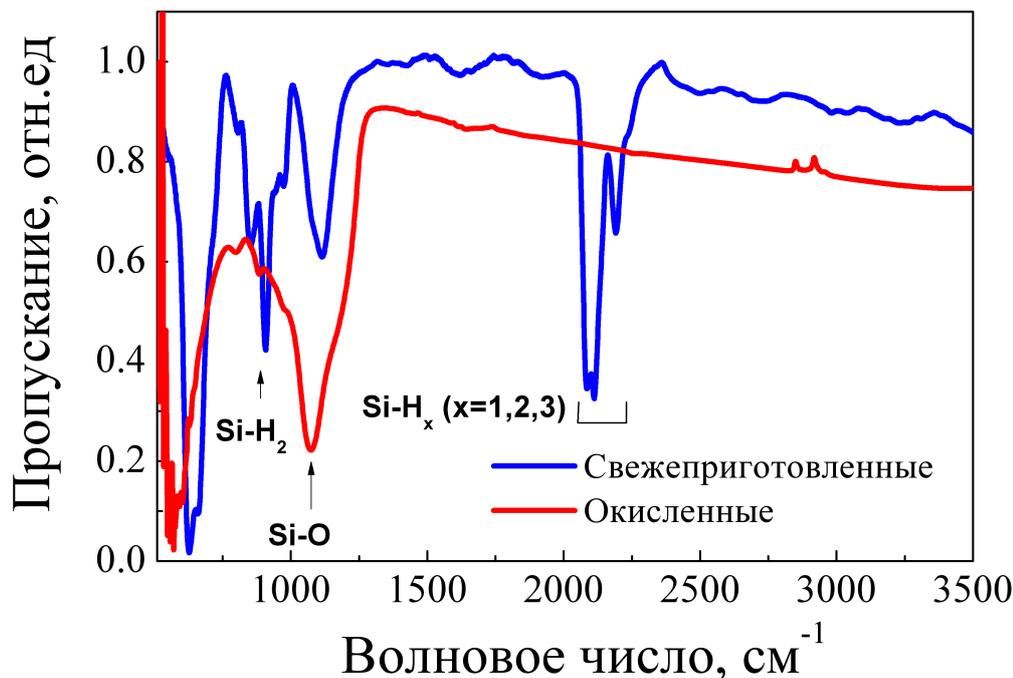


Рис. 3.6. ИК–спектры свежеприготовленного (синяя кривая) и окисленного (красная кривая) образца плёнки ПК. Стрелками показаны минимумы, соответствующие поглощению на $Si - H_2$, $Si - O$, $Si - H_x$ связях.

который относят к поглощению с возбуждением деформационных колебаний $Si - O$, указывает на частичное окисление поверхности наночастиц.

При окислении образца соотношение концентрации связей $Si - H_x$ и $Si - O$ изменяется в пользу последних. Важно отметить, что образование толстого слоя оксида приводит к снижению эффективности процессов обмена энергией, т.к. перекрытие волновых функций экситонов и адсорбированных молекул уменьшается.

Электронный парамагнитный резонанс. Метод ЭПР позволяет оценить концентрацию парамагнитных дефектов в ПК. Они зачастую играют роль центров безызлучательной рекомбинации экситонов, поэтому интенсивность сигнала ЭПР может коррелировать с ФЛ нанокристаллов. Спектр ЭПР пористых наночастиц ПК показан Рис. 3.7. Сигнал ЭПР в ПК обуслов-

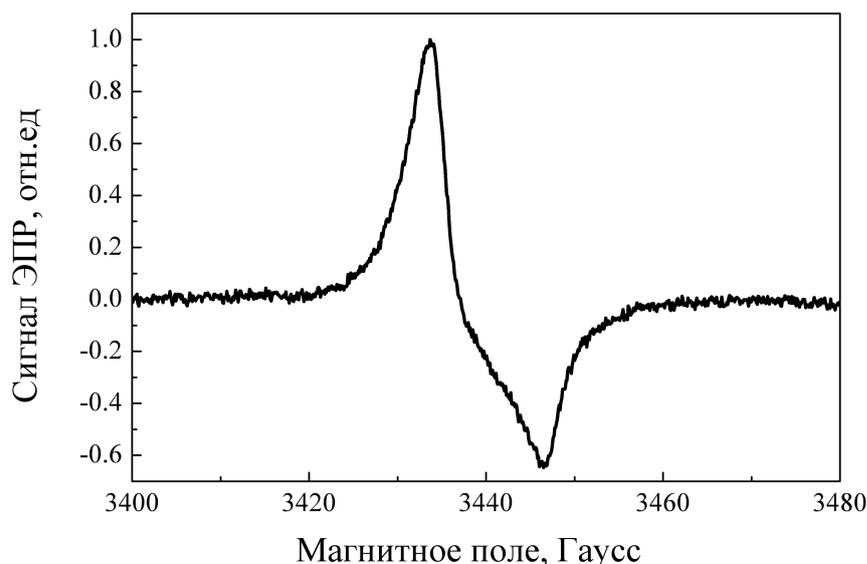


Рис. 3.7. Спектр электронного парамагнитного резонанса наночастиц ПК.

лен P_b -центрами — оборванными связями на границе Si/SiO_2 . Согласно данным ЭПР, концентрация P_b -центров в исследуемых образцах находилась в диапазоне от $1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Следовательно, парамагнитные дефекты присутствуют лишь в нескольких процентах нанокристаллов, концентрация которых $\approx 10^{19} \text{ г}^{-1}$.

Динамическое рассеяние света. Данный метод позволяет определить, так называемый, гидродинамический диаметр наночастиц. В водных суспензиях наночастицы подвержены агломерации, особенно если их поверхность гидрофобна. Это связано с высокой поверхностной энергией, которая понижается при агломерации. С точки зрения биологических применений, гидродинамический диаметр особенно важен, т.к. именно он определяет процессы проникновения наночастиц в ткани, клетки и клеточные ядра.

На Рис. 3.8 приведено распределение наночастиц ПК по размерам. Большинство наночастиц имеют гидродинамический диаметр, близкий к

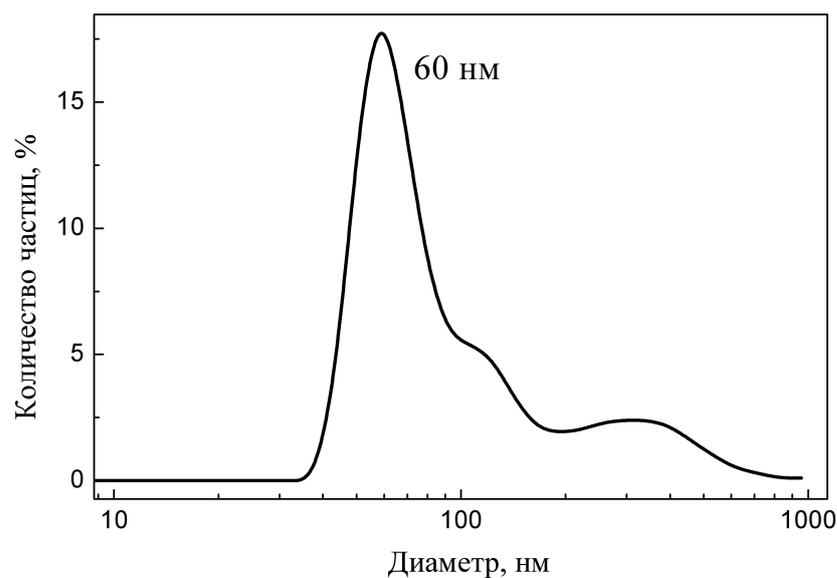


Рис. 3.8. Распределение наночастиц ПК по размерам (гидродинамический диаметр) в водной суспензии.

60 нм. Однако, если опираться на массовую долю наночастиц с различными размерами, тогда можно считать средним размером наночастиц 200–300 нм, т.к. более крупные наночастицы имеют большую массу. Это относительно небольшое значение с учётом того, что наночастицы получены путём помола макроскопического материала — слоёв ПК. Отсутствие пиков, соответствующих диаметру менее 60 нм, говорит о том, что данные наночастицы не являются агломератами более мелких наночастиц. При этом два пика при 120 и 350 нм свидетельствуют о частичной агломерации наночастиц в водных суспензиях.

Выводы. Таким образом, ПК представляет из себя совокупность нанокристаллов с характерными размерами менее 5 нм, поэтому на свойства образцов ключевым образом влияет квантовый размерный эффект. Исследование образцов методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света дали значения среднего размера нанокристаллов 5 и 3.5

нм, соответственно. Пористость образцов составляла от 55% до 85%, в зависимости от режимов формирования, а размеры пор были менее 4 нм. Удельная поверхность образцов составляла порядка 500 м²/г. Динамическое светорассеяние позволило оценить минимальный размер наночастиц ПК в водных суспензиях, равный 60 нм. Высокая пористость и удельная поверхность определили высокую чувствительность образцов к молекулярному окружению.

3.2. Тушение фотолюминесценции нанокристаллов кремния при взаимодействии с адсорбированными молекулами кислорода

Свойства экситонной ФЛ кремниевых нанокристаллов зависят от наличия адсорбированного кислорода, т.к. перенос энергии от экситонов к молекулам кислорода может приводить к тушению ФЛ. Прежде чем перейти исследованию процесса фотосенсибилизированной генерации ¹O₂ с помощью прямых измерений люминесценции ¹O₂, необходимо исследовать ФЛ доноров (кремниевых нанокристаллов) как в присутствии молекул кислорода, так и без них.

На Рис. 3.9 приведён спектр ФЛ свежеприготовленного образца ПК (чёрная кривая). В свежеприготовленных образцах ПК наблюдается тушение ФЛ, вследствие взаимодействия с молекулами O₂: интенсивность ФЛ значительно уменьшается после напуска в систему кислорода по сравнению с вакуумом (см. Рис. 3.10). При повторном вакуумировании образца спектр ФЛ восстанавливается неполностью.

Количественно оценить эффективность переноса энергии молекулам кислорода можно с помощью величины η_E (см. формулу 1.9 на стр. 47),

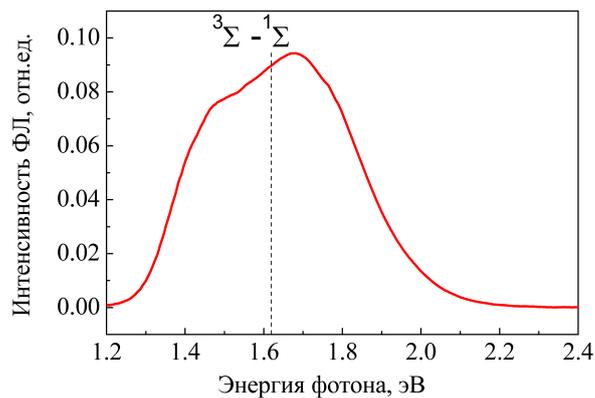
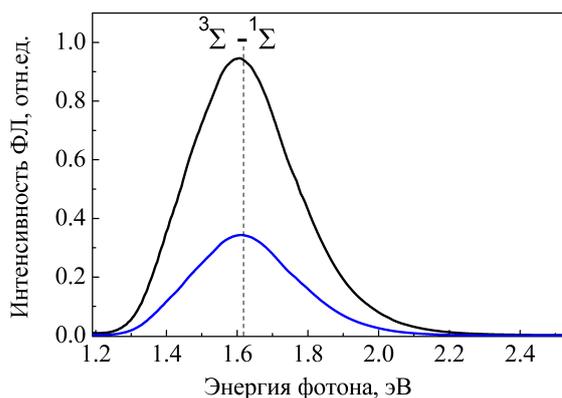


Рис. 3.9. Спектры ФЛ ПК в вакууме (чёрная кривая) и после напуска кислорода с последующим повторным вакуумированием образца (синяя). Рис. 3.10. Спектр ФЛ ПК в атмосфере кислорода.

спектральная зависимость которой представлена на Рис. 3.11. Отметим, что для вычисления этой зависимости использовались спектры ФЛ нанокристаллов кремния в атмосфере кислорода и спектр, полученный после повторного вакуумирования образца. Таким образом, можно утверждать, что указанная спектральная зависимость характеризует эффективность генерации 1O_2 кремниевыми нанокристаллами. Данный процесс связан с обратимой физосорбцией молекул O_2 на поверхности нанокристаллов. Время передачи энергии от экситонов к молекулам кислорода в процессе их фотосенсибилизации в синглетное состояние составляет микросекунды [7]. Частичная необратимость спектров ФЛ кремниевых нанокристаллов связана со взаимодействием с молекулами кислорода, которые хемосорбированы на поверхности нанокристаллов, поэтому не десорбируются после повторного вакуумирования образца и вызывают тушение ФЛ.

В литературе сообщается о значениях $\eta_E \approx 0.99$ [102]. Они были получены с использованием спектров ФЛ ПК до и после напуска кислорода без измерения спектров после повторного вакуумирования. Вычисления показывают, что при данной эффективности переноса энергии, почти все

молекулы O_2 находятся в синглетном состоянии. Следовательно, в спектрах ФЛ образцов должны наблюдаться линии люминесценции димолей 1O_2 в красной области спектра, чего не было зафиксировано в эксперименте. Таким образом, корректнее говорить о величине η_E как об эффективности тушения ФЛ нанокристаллов кремния, вследствие взаимодействия с адсорбированными молекулами кислорода, чем об эффективности генерации синглетного кислорода, хотя более сложная методика измерения с использованием повторного вакуумирования позволяет отождествить эти понятия.

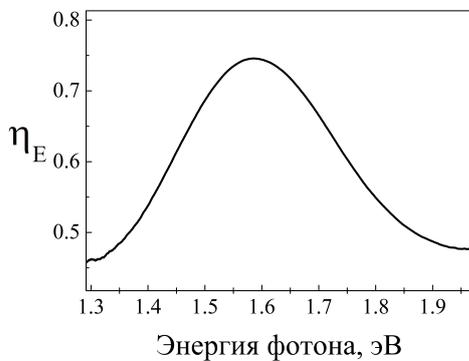


Рис. 3.11. Спектральная зависимость эффективности тушения экситонной ФЛ, вследствие передачи энергии молекулам O_2 .

Оценить η_E можно также, используя кинетики релаксации ФЛ в различном молекулярном окружении после наносекундного импульсного возбуждения ФЛ. Пример таких кинетик представлен на Рис. 3.12: чёрная кривая соответствует релаксации ФЛ ПК в вакууме, красная — релаксации ФЛ в кислороде ($P = 1$ атм), синяя — после повторного вакуумирования образца. В первом приближении их можно аппроксимировать экспоненциальной функцией:

$$I(t) = I_{max} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.5)$$

где τ — время жизни ФЛ в образце, а величину I_{max} назовём амплитудой ФЛ. Из Рис. 3.12 видно, что τ_{vac} в вакууме больше, чем τ_{oxy} в атмосфере кислорода. Это связано с тем, что в присутствии молекулярного кислорода у экситонов появляется дополнительный канал рекомбинации, связанный с

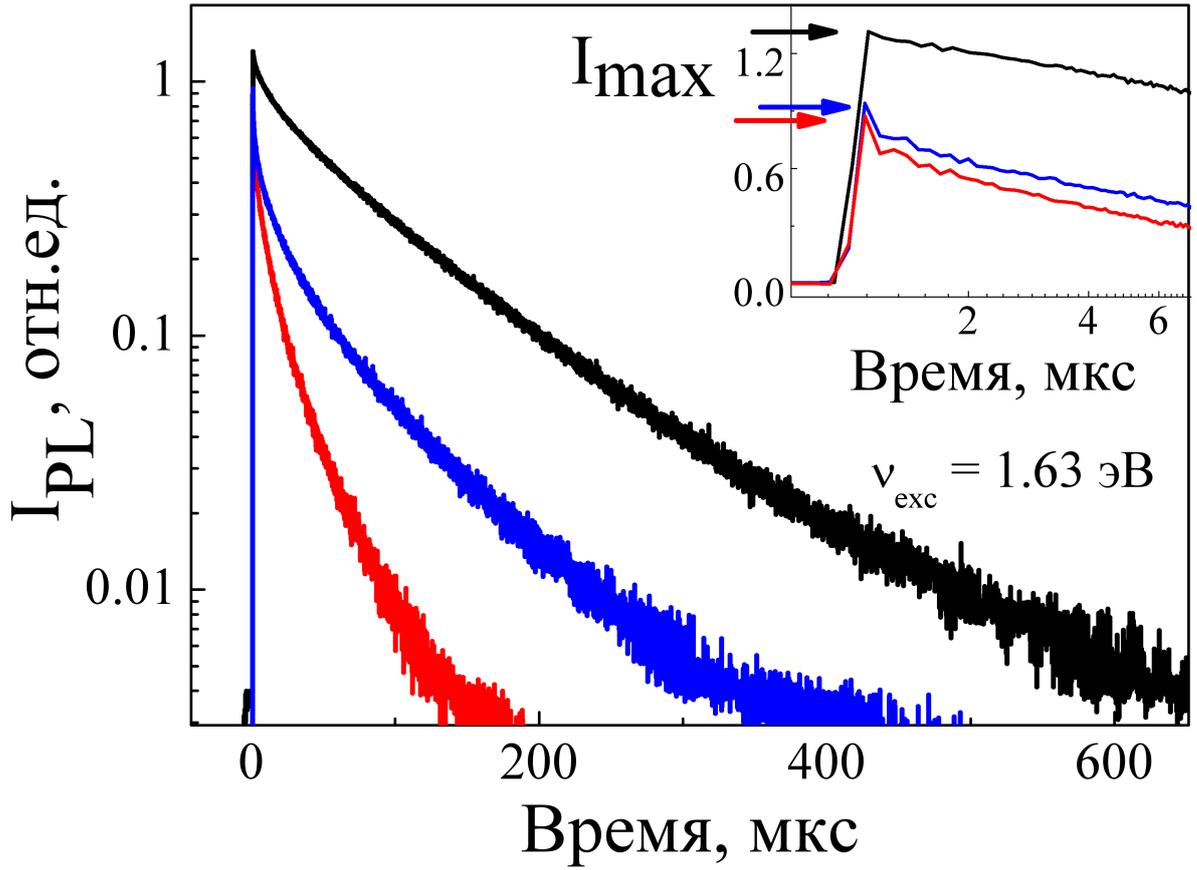


Рис. 3.12. Кинетики спада интенсивности ФЛ после возбуждения наносекундными лазерными импульсами для ПК в вакууме (чёрная кривая), в атмосфере кислорода при давлении $P = 1$ атм (красная кривая) и после повторного вакуумирования образца (синяя кривая). На вставке: те же зависимости в другом временном масштабе; стрелками показаны амплитуды ФЛ I_{max} .

его фотосенсибилизацией [89]. Причём, время переноса энергии τ_E составляет сотни микросекунд [7], т.е. по порядку величины близко к полным временам жизни экситонов в вакууме. Его можно оценить, предполагая независимость процессов релаксации экситонов без передачи энергии и с её передачей молекулам O_2 , а также учитывая тот факт, что вероятность случайного процесса в единицу времени $\sim \tau^{-1}$:

$$\tau_{oxy}^{-1} = \tau_{vac}^{-1} + \tau_E^{-1} \Rightarrow \quad (3.6)$$

$$\tau_E^{-1} = \tau_{oxy}^{-1} - \tau_{vac}^{-1}. \quad (3.7)$$

Аппроксимация кривых, изображённых на Рис. 3.12, с помощью формулы (3.5) даёт значения времен: $\tau_{oxy} = 30 \pm 5$ мкс, $\tau_{vac} = 110 \pm 10$ мкс. Подставляя найденные значения в уравнение (3.7), получим $\tau_E = 40 \pm 10$ мкс (для $\hbar\omega = 1.63$ эВ).

Поскольку для передачи энергии и возбуждения молекулы O_2 в синглетное состояние необходимы десятки микросекунд, этот процесс напрямую не может влиять на величину I_{max} [89]. Если исходить из того, что изменение I_{max} обусловлено другими причинами, которые будут рассмотрены ниже, можно положить I_{max} равным константе и оценить эффективность переноса энергии с помощью следующего уравнения:

$$\eta_{ET} = \frac{\tau_E^{-1}}{\tau_{oxy}^{-1}} = \frac{\tau_{oxy}^{-1} - \tau_{vac}^{-1}}{\tau_{oxy}^{-1}} = 1 - \frac{\tau_{oxy}}{\tau_{vac}}. \quad (3.8)$$

Оно является следствием определения (1.9) на стр. 47 с учётом того, что определённый интеграл от всей кинетики релаксации равен $I_{max}\tau$. Отсюда получаем $\eta_{ET} = 0.5 \pm 0.1$.

Расчёт времён жизни ФЛ кремниевых нанокристаллов с разной энергией испускаемых фотонов (см. Рис. 3.13а) позволил определить спектральную зависимость эффективности тушения ФЛ η_{ET} , связанного исключительно с изменениями τ . Из Рис. 3.13б видно, что данная зависимость также имеет максимум вблизи 1.63 эВ, что подтверждает резонансный характер переноса энергии в процессе генерации синглетного кислорода. Важно отметить, что в случае существенного отличия кинетик спада интенсивности ФЛ от экспоненциального закона, данная методика оценки η_{ET} позволяет делать только качественные выводы.

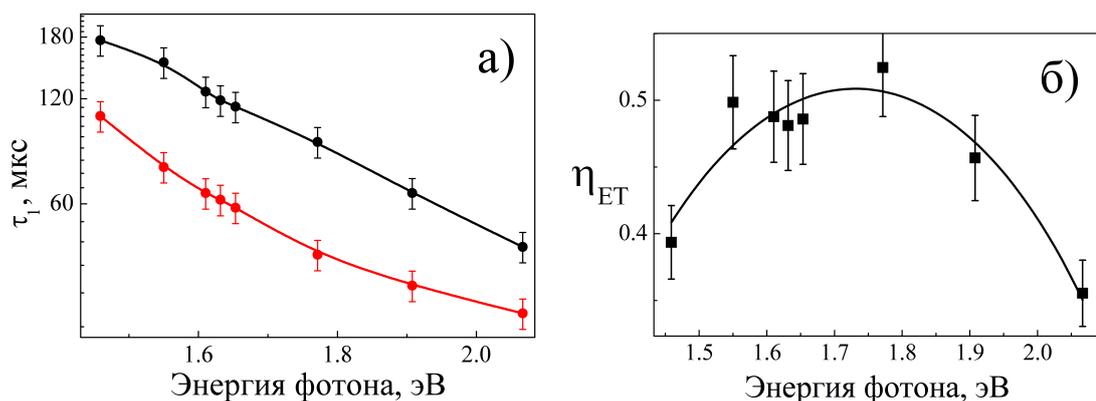


Рис. 3.13. а) Зависимость времён жизни ФЛ ПК от энергии фотона в вакууме (чёрная кривая) и в кислороде (красная кривая). б) Спектральная зависимость эффективности передачи энергии, η_{ET} , обусловленной изменением времён жизни ФЛ (согласно формуле (3.8)).

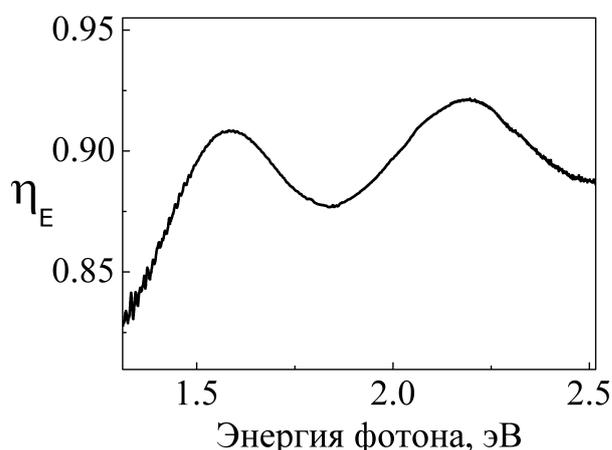


Рис. 3.14. Спектральная зависимость эффективности переноса энергии, η_E , в широком спектральном диапазоне.

Влияние молекул кислорода на уменьшение амплитуды ФЛ кремниевых нанокристаллов.

Перейдём к описанию механизма тушения ФЛ, который непосредственно не связан с передачей энергии в процессе генерации 1O_2 . Для этого проанализируем спектральную зависимость эффективности тушения ФЛ в более широком спектральном диапазоне (см. Рис. 3.14). Как вид-

но из рисунка, указанная зависимость имеет два пика. Низкоэнергетичный пик с положением максимума близким к 1.63 эВ связан с генерацией синглетного кислорода, его природа была обсуждена выше. Высокоэнергетичный пик связан с новым механизмом тушения, на что указывает его необратимость в масштабе времени меньше минуты.

Чтобы объяснить природу высокоэнергетического пика рассмотрим кинетики спада интенсивности ФЛ кремниевых нанокристаллов, показанные на Рис. 3.12 на стр. 77. Как уже было сказано, изменение времён релаксации ФЛ при напуске кислорода связано с появлением дополнительного канала безызлучательной рекомбинации экситонов в процессе генерации 1O_2 . Чтобы объяснить происхождение высокоэнергетического пика зависимости $\eta_E(\hbar\omega)$, необходимо проанализировать спектральную зависимость I_{max} в вакууме (чёрная кривая на Рис. 3.15а) и в атмосфере кислорода (красная кривая).

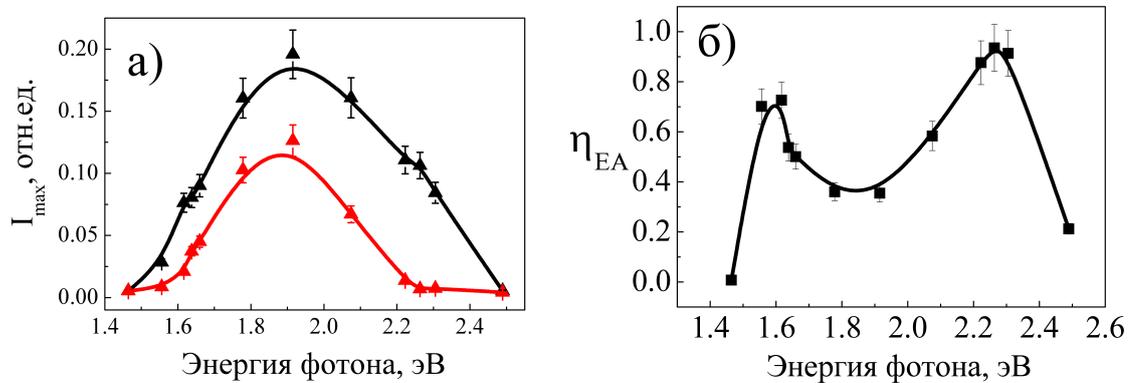


Рис. 3.15. а) Зависимость амплитуды ФЛ ПК I_{max} от энергии фотона ($\hbar\omega$) в вакууме (чёрные треугольники) и в кислороде (красные треугольники). б) Спектральная зависимость передачи энергии, η_{EA} , обусловленной изменением величин I_{max} (согласно формуле (3.9)).

Аналогично формуле 3.8 на стр. 78, описывающей вклад изменения времен жизни ФЛ в величину η_E , можно определить вклад, связанный с изменением амплитуд ФЛ I_{max} :

$$\eta_{EA} = \frac{I_{max}^{vac} - I_{max}^{oxy}}{I_{max}^{vac}}. \quad (3.9)$$

Спектральная зависимость η_{EA} , полученная с помощью формулы (3.9), представлена на Рис. 3.15б. Она также имеет два пика с положениями мак-

симумов вблизи тех же значений 1.6 и 2.2 эВ. Следовательно, тушение ФЛ кремниевых нанокристаллов вызвано изменением как времён релаксации ФЛ, τ , так и амплитуд ФЛ I_{max} .

Существенное уменьшение I_{max} в атмосфере кислорода говорит о появлении быстрой компоненты релаксации ФЛ с характерными временами на порядки меньше временного разрешения используемого оборудования (единицы наносекунд). Быструю релаксацию ФЛ можно рассматривать как причину уменьшения концентрации люминесцирующих нанокристаллов, т.к. за столь короткое время жизни нанокристаллы не могут внести заметного вклада в интенсивность ФЛ. Как правило, быстрый спад интенсивности ФЛ в литературе связывают с образованием дефектов, которые играют роль эффективных центров безызлучательной рекомбинации экситонов за счёт захвата одного из носителей заряда, что приводит к быстрой трёхчастичной Оже-рекомбинации в нанокристаллах [103, 104].

Выводы. Таким образом, исследование экситонной ФЛ кремниевых нанокристаллов с энергиями фотона 1.2–2.4 эВ в условиях присутствия и отсутствия кислорода позволяет оценить величину эффективности переноса энергии молекулам кислорода. Однако не весь перенос энергии связан с фотосенсибилизированной генерацией 1O_2 кремниевыми нанокристаллами, а только та его часть, которая приводит к уменьшению времени жизни экситонной ФЛ. Другая часть приводит к уменьшению величины I_{max} , что обусловлено захватом носителей заряда на ловушки, связанные с адсорбированными молекулами кислорода. Наличие нескомпенсированного заряда в нанокристалле приводит к быстрой Оже-рекомбинации новых экситонов с его участием. С точки зрения спектроскопии данный процесс проявляется в виде дополнительного тушения спектров экситонной ФЛ образцов, которые были подвержены экспозиции в кислороде в условиях интенсивного

фотовозбуждения.

3.3. Генерация синглетного кислорода в ансамблях нанокристаллов кремния

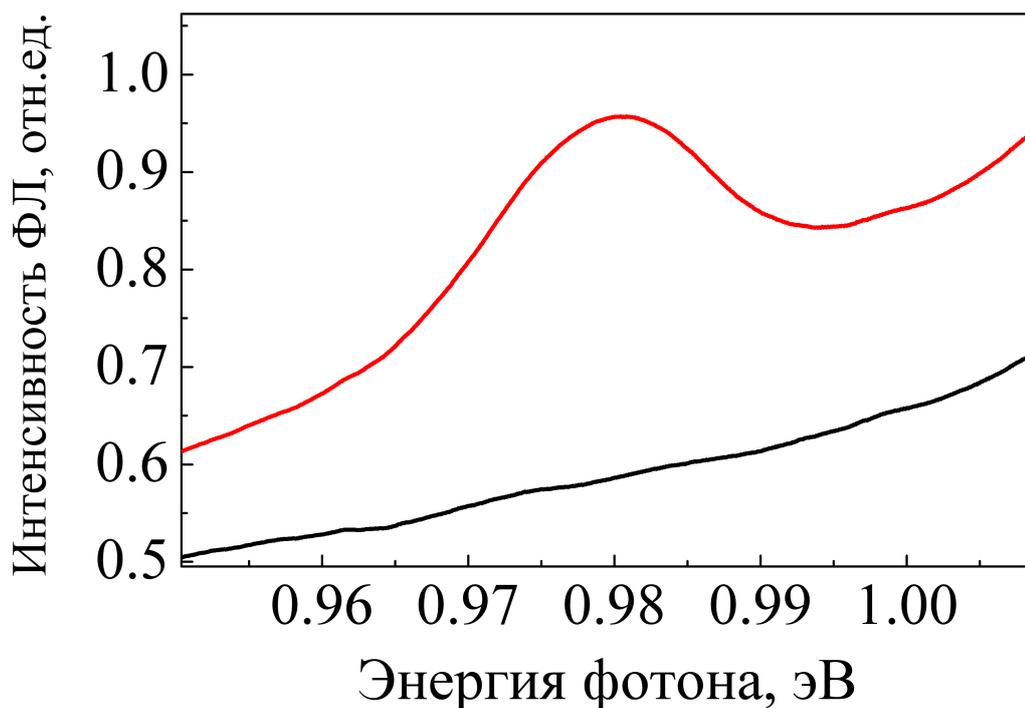


Рис. 3.16. Спектры ФЛ порошка ПК в вакууме (чёрная кривая) и в атмосфере кислорода (красная кривая) в ИК-области.

Для того, чтобы измерить квантовый выход фотосенсибилизированной генерации 1O_2 в порошках ПК в атмосфере кислорода при комнатной температуре, его время жизни и концентрацию, были проведены прямые измерения люминесценции 1O_2 с энергией фотона 0.98 эВ (1271 нм), которую в ряде работ называют «отпечатком пальца» 1O_2 [49]. Низкая эффективность люминесценции 1O_2 обусловлена квантовыми запретами переходов, которые приводят к экстремально большим временам жизни 1O_2 в состоянии $^1\Delta$, достигающим 50 минут.

На Рис. 3.16 показаны спектры порошков ПК в вакууме (чёрная кривая) и в атмосфере кислорода (красная кривая) в ИК-области спектра. Красная кривая представляет из себя суперпозицию линии люминесценции 1O_2 в процессе релаксации $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ и широкой полосы люминесценции дефектов ПК, которая на указанном графике имеет вид пьедестала. В вакууме люминесценция 1O_2 отсутствует, следовательно, спектр ФЛ связан исключительно с люминесценцией дефектов. Эти дефекты можно описать с помощью энергетических уровней в запрещённой зоне кремниевых нанокристаллов.

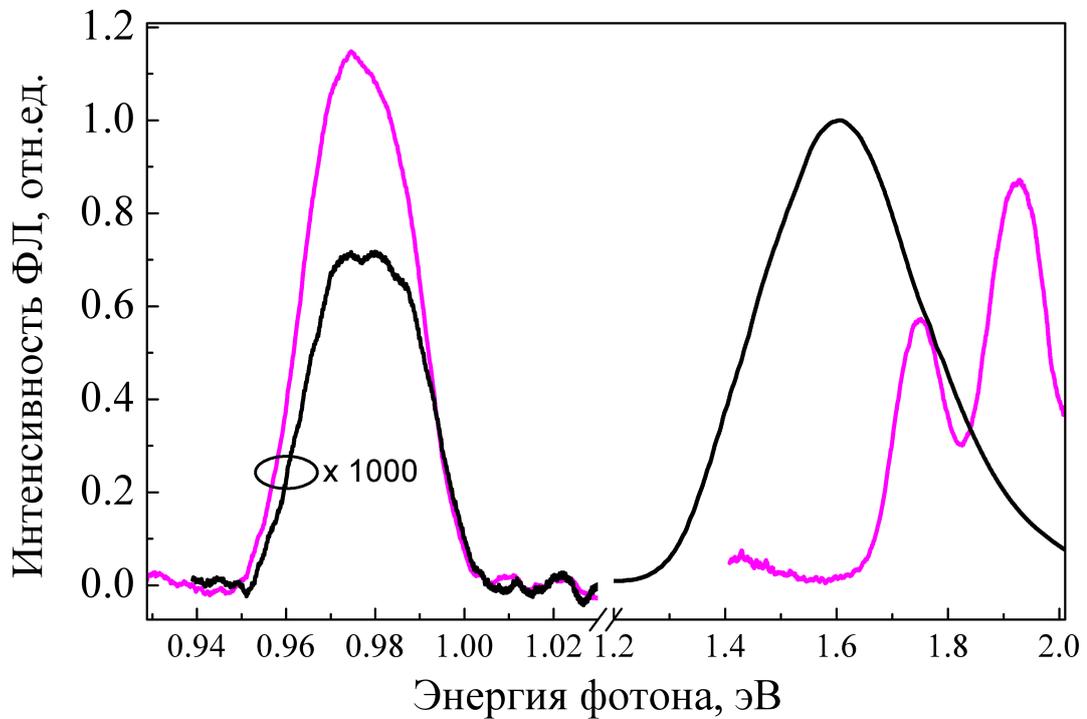


Рис. 3.17. Справа от разрыва оси: спектры ФЛ порошков кремниевых нанокристаллов (чёрные кривые) и мезопорфирина-IX в тетрахлорметане (фиолетовая кривая) в отсутствии молекул кислорода, слева от разрыва — спектры люминесценции sensibilized ими синглетного кислорода в присутствии молекул кислорода.

Проведём оценки некоторых характеристик процесса генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами. Измерение спектров

люминесценции 1O_2 позволяет оценить квантовый выход его генерации, η_{SO} , путём сравнения с эталонными органическими фотосенсибилизаторами. В качестве эталонного образца был взят слабый раствор мезопорфина-9 (MP DME) в тетрахлорметане (CCl_4), насыщенный кислородом, в котором квантовый выход генерации 1O_2 , $\eta_{SO}^{MP} \approx 0.77$ (согласно данным работы [105]). Спектры ФЛ обоих образцов в видимой области, а также ИК-спектры люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного ими показаны на Рис. 3.17 (последние увеличены в 1000 раз).

Квантовый выход генерации синглетного кислорода, η_{SO} , пропорционален интенсивности его люминесценции, I_{SO} , и обратно пропорционален поглощению образца, которое равно отношению интенсивности ФЛ, I_{PL} , к квантовому выходу ФЛ, η_{PL} :

$$\eta_{SO} \sim \frac{I_{SO}}{I_{PL}/\eta_{PL}}. \quad (3.10)$$

При этом величины η_{PL} и I_{PL} необходимо измерять в условиях отсутствия молекул кислорода. Выражение 3.10 применимо как к ПК, так и к MPDME, поэтому отношение квантовых выходов можно описать следующим образом:

$$\eta_{SO}/\eta_{SO}^{MP} \sim \frac{I_{PL}^{MP} \cdot I_{SO} \cdot \eta_{PL}}{I_{PL} \cdot I_{SO}^{MP} \cdot \eta_{PL}^{MP}}, \quad (3.11)$$

где $\eta_{SO}^{MP} = 0.77$ — квантовый выход генерации 1O_2 мезопорфина (MP); I_{PL}^{MP} — интенсивность люминесценции мезопорфина; I_{PL} — интегральная интенсивность фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов; I_{SO} — интенсивность люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами; I_{SO}^{MP} — интенсивность люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного мезопорфирином; $\eta_{PL} = 0.05$ — квантовый выход фотолюминесценции кремниевых нанокристаллов [96], а η_{PL}^{MP} —

квантовый выход ФЛ МРДМЕ, который полагается равным 1. В результате получаем итоговую формула для расчёта η_{SO} :

$$\eta_{SO} = \eta_{PL} \cdot \eta_{SO}^{MP} \cdot \frac{I_{PL}^{MP} I_{SO}}{I_{SO}^{MP} I_{PL}} \approx 0.01, \quad (3.12)$$

Отметим, что для того, чтобы сравнивать биомедицинские свойства фотосенсибилизаторов, необходимо также учитывать характерные токсичные концентрации веществ, а также селективность их накопления в нежелательных клетках.

Используем полученные выше спектры также для оценки времени жизни O_2 , τ_{SO} , в слоях ПК. Прямое измерение τ_{SO} в данном случае невозможно из-за низкой интенсивности свечения 1O_2 . Темп генерации 1O_2 , G_{SO} , связан с темпом рекомбинации экситонов в вакууме, G_{PL} следующим образом:

$$G_{SO} = \eta_E G_{PL}. \quad (3.13)$$

Здесь η_E — эффективность передачи энергии от экситонов к молекулам O_2 , определённая по формуле 1.9 на стр. 47. В линейной области интенсивность ФЛ ПК, $I_{PL} \sim G_{PL}$, и интенсивность люминесценции 1O_2 , $I_{SO} \sim G_{SO}$. Поскольку деактивация молекул 1O_2 приводит к уменьшению интенсивности их люминесценции, коэффициент пропорциональности в выражении (3.13) равен отношению излучательного и полного времён жизни люминесценции 1O_2 , τ_{rad}/τ_{SO} :

$$I_{SO} \frac{\tau_{rad}}{\tau_{SO}} = \eta_E I_{PL}. \quad (3.14)$$

Полагая, что взаимодействие молекул 1O_2 с поверхностью нанокристаллов не приводит к изменению τ_{rad} , в качестве последнего можно взять значение, характерное для кислорода при давлении 1 атм $\tau_{rad} \approx 3800$ с

[106]. Таким образом, подставляя все необходимые переменные в уравнение (3.14), получаем $\tau_{SO} \approx 15$ мс. Полученное значение много больше, чем время жизни 1O_2 в биологических системах, где оно составляет сотни наносекунд [36]. Это означает, что деактивация молекул 1O_2 будет происходить главным образом за счёт взаимодействия с биологическими молекулами, поэтому взаимодействием с поверхностью кремния можно будет пренебречь. С другой стороны, поры наночастиц ПК могут оказаться недоступны для абсорбции крупных молекул, поэтому для применений в ФДТ, целесообразно уменьшение размеров наночастиц, чтобы как можно меньше молекул 1O_2 деактивировались внутри них.

Оценим концентрацию фотосенсибилизированных молекул 1O_2 в порошках ПК. Полагая мощность лазерного излучения на единицу площади, I_{ex} , равной 1 Вт/см^2 , получим количество поглощенных квантов с энергией около 2 эВ в единицу времени $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Т.к. квантовый выход генерации синглетного кислорода близок к 1% , темп генерации синглетного кислорода будет равен $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для того, чтобы найти количество молекул 1O_2 в порошках ПК на единицу площади, S_{SO} в стационарных условиях необходимо умножить темп генерации на время жизни 1O_2 ($\tau_{SO} \approx 15$ мс). Таким образом, получим $S_{SO} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Теперь, чтобы получить значение концентрации 1O_2 в порошках ПК, необходимо разделить величину S_{SO} на характерную толщину слоя l , в котором находится синглетный кислород. В роли l может выступать толщина слоя поглощения лазерного излучения, которая в случае ПК составляет примерно 5 мкм для лазера с длиной волны 532 нм с учётом модели эффективной среды Бруггемана [15]. С другой стороны, толщина слоя связана с диффузией синглетного кислорода в порах ПК. При этом можно считать, что молекулы 1O_2 диффундируют в течение характерного времени своей жизни (15 мс). Оценим длину диффузии, l_d :

$$l_d = \sqrt{D\tau_{SO}} = \sqrt{D_0 p \tau_{SO}}, \quad (3.15)$$

здесь D — коэффициент диффузии кислорода в порах ПК, D_0 — коэффициент диффузии кислорода в воздухе, равный $2 \cdot 10^{-4}$ м²/с, p — пористость образца. Диффузию газов в порах можно описать с помощью простой модели, изложенной в работе [107]. Принимая пористость равной 75% (см. экспериментальное значение, вычисленное по формуле (3.4) на стр. 70), получим: $l_d = 1.5$ мм. Нетрудно убедиться, что l_d много больше толщины поглощения, поэтому именно её нужно использовать в качестве характерной толщины распространения 1O_2 в образцах.

Таким образом, стационарная концентрация 1O_2 в порошках ПК, N_{SO} оказывается равной:

$$N_{SO} = \frac{S_{SO}}{l_d} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}. \quad (3.16)$$

Сравним с концентрацией триплетного кислорода при нормальных условиях и определим долю молекул 1O_2 в порошках ПК в процессе фотовозбуждения. С учётом молярного объёма газа при нормальных условиях, концентрация молекул кислорода $N_{MO} = 6 \cdot 10^{23} / 22000 = 2.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Отсюда можно сделать вывод, что лишь 0.1% молекул кислорода находится в синглетном состоянии.

Генерация синглетного кислорода в водных суспензиях кремниевых наночастиц.

Поскольку для биологических применений необходимо использовать препараты на основе водных суспензий кремниевых нанокристаллов, такие образцы были изготовлены согласно методикам, описанным в разделе 2.1. Свежеприготовленные образцы ПК обладали преимущественно гидрогенизированной поверхностью, согласно данным ИК-спек-

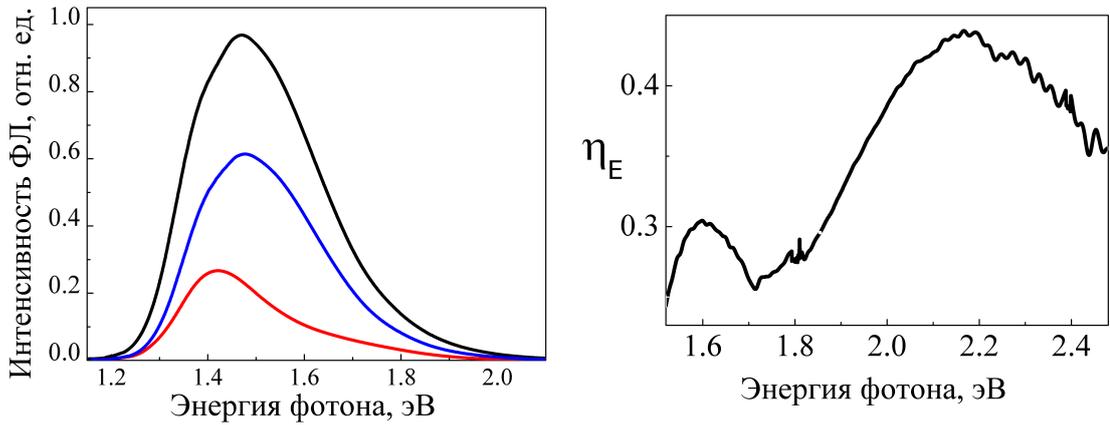


Рис. 3.18. а) Спектры ФЛ водной суспензии гидрогенизированных кремниевых нанокристаллов в условиях обеднения (чёрная кривая), насыщения (красная кривая) и повторного обеднения (синяя кривая) раствора кислородом. б) Спектральная зависимость эффективности передачи энергии, η_E .

троскопии (см. Рис. 3.6 на стр. 71). Поэтому данные суспензии не обладали высокой стабильностью, т.е. в течение 10-30 минут могло происходить частичное выпадение осадка, а часть вещества могло всплывать на поверхность суспензии. При этом, образцы не были покрыты толстым слоем оксида, поэтому экситоны в нанокристаллах эффективно передавали энергию молекулам кислорода. Данный факт подтверждается спектрами ФЛ (см. Рис. 3.18а) и спектральной зависимостью η_E , представленной на Рис. 3.18б. Из рисунка видно, что зависимость $\eta_E(\hbar\omega)$ в суспензиях характеризуется теми же двумя пиками, наблюдаемыми в экспериментах с порошками ПК. Это указывает на единую природу процессов тушения в порошках ПК и суспензиях на основе гидрогенизированного ПК.

Последний вывод подтверждается измерениями зависимости максимума η_E от парциального давления кислорода над поверхностью жидкости в водных суспензиях кремниевых наночастиц (синие квадраты на Рис. 3.19) и в ампуле с порошком ПК (чёрные квадраты). Экспериментальные данные аппроксимированы в рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленг-

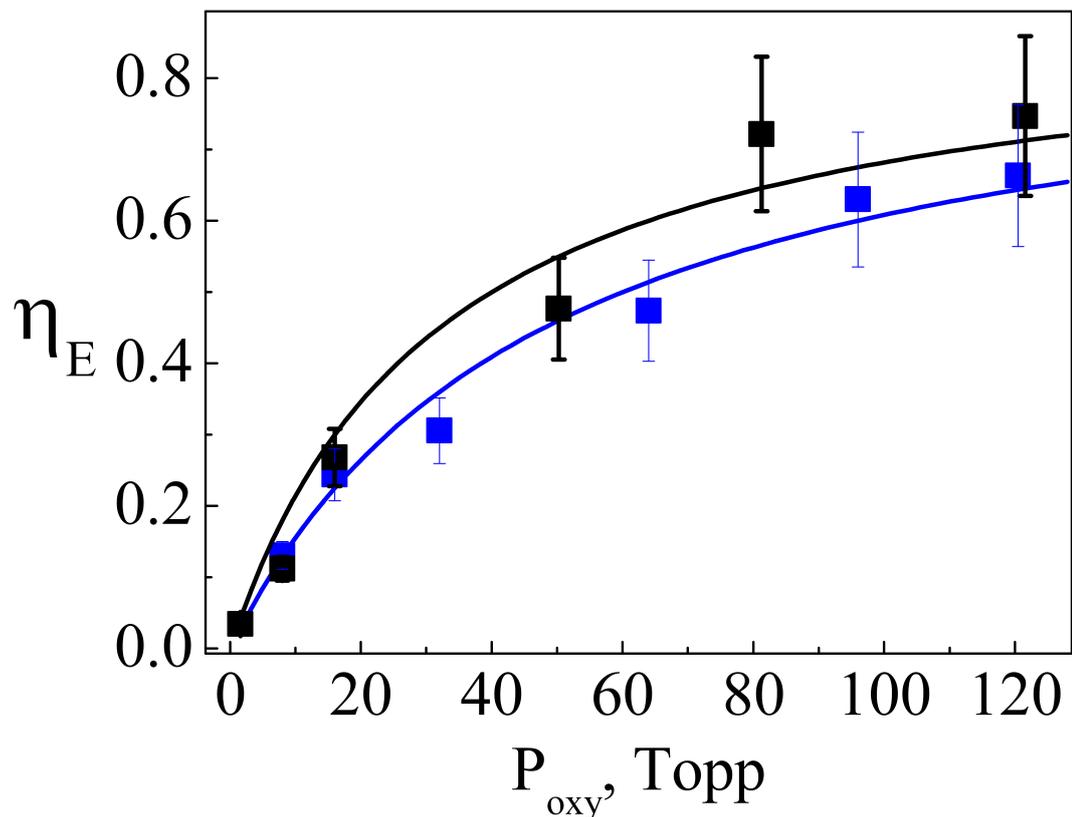


Рис. 3.19. Зависимость эффективности фотосенсибилизации синглетного кислорода η_E в порошках (чёрные квадраты) и водных суспензиях (синие квадраты) кремниевых нанокристаллов от парциального давления кислорода P_{oxy} (точки) и ее аппроксимация в рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (сплошные линии).

юра (см. сплошные кривые на Рис. 3.19):

$$\eta_E(P) = \eta_{E0} \frac{P}{P + P_0}, \quad (3.17)$$

где P — парциальное давление кислорода, P_0 — давление заполнения половины монослоя, η_{E0} — эффективность тушения при полном заполнении монослоя поверхности. Аппроксимация позволяет оценить значение $P_0 \approx 50$ Торр в обоих случаях. Важно отметить, что построенные зависимости учитывают не все адсорбированные атомы O_2 , а лишь те из них, которые могут играть роль акцепторов энергии в процессе генерации 1O_2 , поэтому

полученное значение P_0 может отличаться от литературных данных по адсорбции O_2 на поверхности кремния.

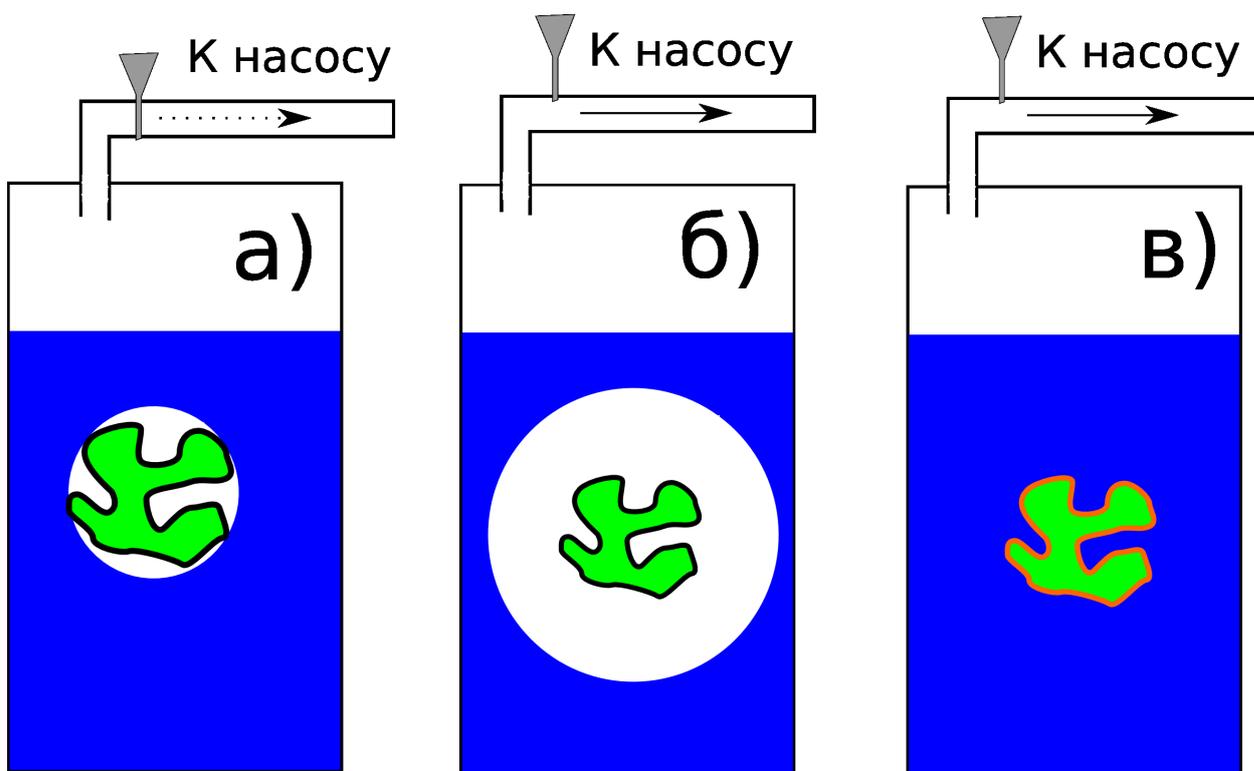


Рис. 3.20. Схематичное изображение наночастицы ПК (показана зелёным) в водной суспензии (вода - синяя). а) Высокое давление газа над поверхностью жидкости. Гидрофобная наночастица находится в небольшой воздушной полости. б) Низкое давление. Объем воздушной полости растёт. в) Гидрофильная наночастица.

Объяснить сходство зависимостей, показанных на Рис. 3.19 можно с помощью модели, схематично показанной на Рис. 3.20. Поскольку наночастицы гидрофобны, вода не смачивает их поверхность и не проникает в поры относительно больших пористых наночастиц, которые состоят из многих нанокристаллов кремния. Иными словами, вокруг гидрофобной наночастицы образуется небольшая прослойка воздуха (Рис. 3.20а). Это, в частности, приводит к всплыванию наночастиц на поверхность суспензии, если её не перемешивать.

Уменьшение давления над поверхностью жидкости приводит к умень-

шению давления внутри упомянутой прослойки (Рис. 3.20б). При этом, увеличивается её объём. Таким образом, свойства гидрофобной пористой наночастицы, суспензированной в воде, оказываются близкими к свойствам сухих порошков ПК.

В работе также исследовались окисленные образцы (ИК–спектр приведёт на Рис. 3.6), которые не продемонстрировали эффективной передачи энергии молекулам кислорода. Их спектры приведены на Рис. 3.21а, а кинетики — на Рис. 3.21б. Из Рис. 3.22 видно, что тушение ФЛ наблюдается главным образом при энергии фотона близкой к 2.4 эВ, пик эффективности тушения, связанный с генерацией синглетного кислорода практически отсутствует. Времена жизни ФЛ в условиях насыщения и обеднения кислородом изменяются незначительно. Полученные данные нетрудно объяснить, учитывая, что оболочка SiO_2 изолирует экситоны и адсорбированные молекулы O_2 , что уменьшает эффективность передачи энергии друг другу.

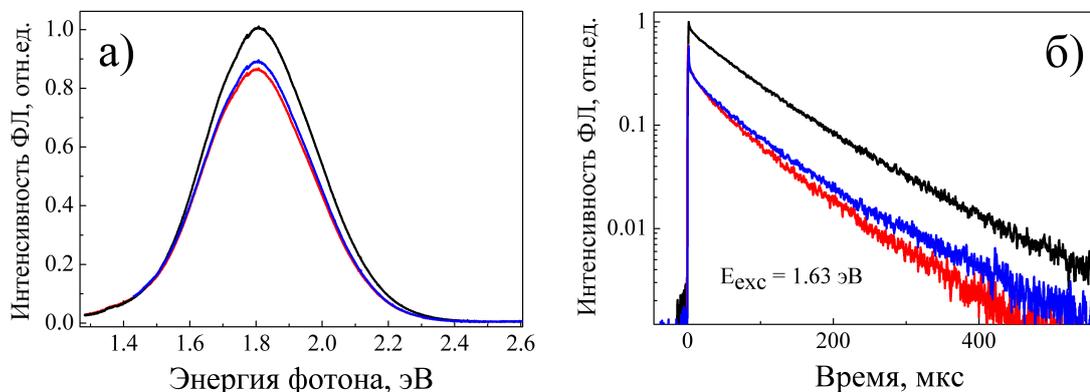


Рис. 3.21. а) Спектры ФЛ водной суспензии окисленных кремниевых наночастиц в условиях обеднения (чёрная кривая), насыщения (красная кривая) и повторного обеднения (синяя кривая) раствора кислородом. б) Кинетики спада интенсивности ФЛ. Цветовые обозначения те же.

С другой стороны, важно учитывать, что концентрация растворённого молекулярного кислорода в воде относительно мала (около 10 мг/л при

давлении $P = 1$ атм). Т.е. концентрация молекул кислорода в воде на 2 порядка меньше давления в газовой фазе. Концентрация растворённого газа, C , как известно, описывается законом Генри:

$$C = kP, \quad (3.18)$$

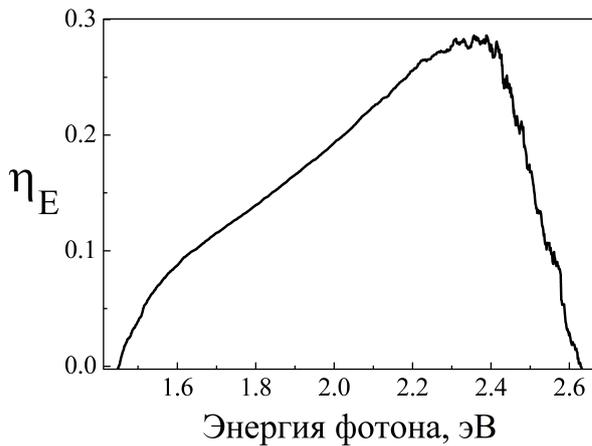


Рис. 3.22. Зависимость $\eta_E(\hbar\omega)$ для окисленных кремниевых наночастиц в воде.

где k — коэффициент Генри. Таким образом, изменение давления газа над поверхностью жидкости P , приводит к уменьшению концентрации растворённого кислорода, следовательно, к росту интенсивности ФЛ ПК, т.к. перенос энергии молекулам кислорода уменьшается. Данный эффект продемонстрирован на Рис. 3.21. При этом, эффект тушения

выражен значительно слабее для гидрофильных образцов, чем для гидрофобных. Это связано с низкой концентрацией растворённого кислорода по сравнению с кислородом в газовой фазе при том же давлении.

Тем не менее, суспензии окисленных наночастиц более стабильны, имеют хорошие ФЛ-свойства, поэтому могут использоваться в качестве люминесцентных меток. Для использования в качестве фотосенсибилизаторов более перспективны образцы с гидрогенизированной поверхностью, доступной для адсорбции молекул кислорода.

Люминесценция синглетного кислорода, фотосенсибилизированного в водных суспензиях наночастиц.

Исследование сенсбилизации молекулярного кислорода в жидкости было также выполнено с помощью прямых измерений ФЛ синглетного кислорода. С точки зрения био-

медицинских применений эти эксперименты наиболее ценны. Наночастицы кремния были суспензированы в тяжелой воде (D_2O), так как время жизни 1O_2 в ней составляет около 64 мкс против 1-5 мкс в обычной воде. Люминесценция синглетного кислорода измерялась с помощью метода счета фотонов, так как её интенсивность была чрезвычайно мала. Чтобы избежать артефактов, интенсивность ФЛ была измерена в суспензиях кремниевых наночастиц в тяжелой воде (D_2O) с добавлением азиды натрия (NaN_3).

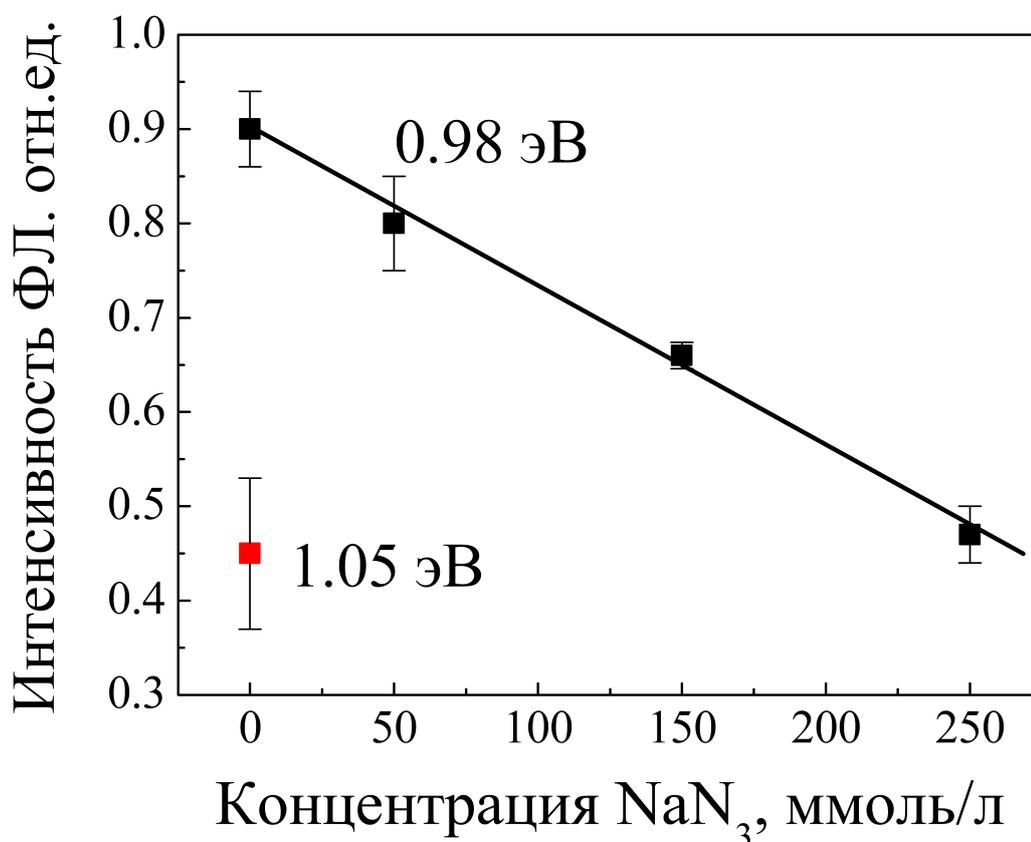


Рис. 3.23. Зависимость интенсивности ФЛ 1O_2 с энергией фотона 0.98 эВ, фотосенсибилизированного в суспензиях кремниевых наночастиц в D_2O , от концентрации тушителя (NaN_3). Интенсивность ФЛ с энергией фотона 1.05 эВ, заведомо не связанной с 1O_2 , отмечена красным квадратом.

На Рис. 3.23 представлена зависимость интенсивности ФЛ 1O_2 от концентрации NaN_3 . Рост концентрации NaN_3 приводит к тушению люминесценции 1O_2 (константа тушения $\approx 5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$), что подтверждает

истинность гипотезы о природе люминесценции. Для сравнения показана интенсивность фонового сигнала ФЛ с энергией фотона 1.05 эВ (длина волны 1200 нм), где линии люминесценции 1O_2 отсутствуют, а ненулевая интенсивность ФЛ может быть связана с люминесценцией дефектов в нанокристаллах кремния. Зависимость интенсивности ФЛ 1O_2 от концентрации NaN_3 доказывает факт генерации 1O_2 в тяжёлой воде кремниевыми нанокристаллами.

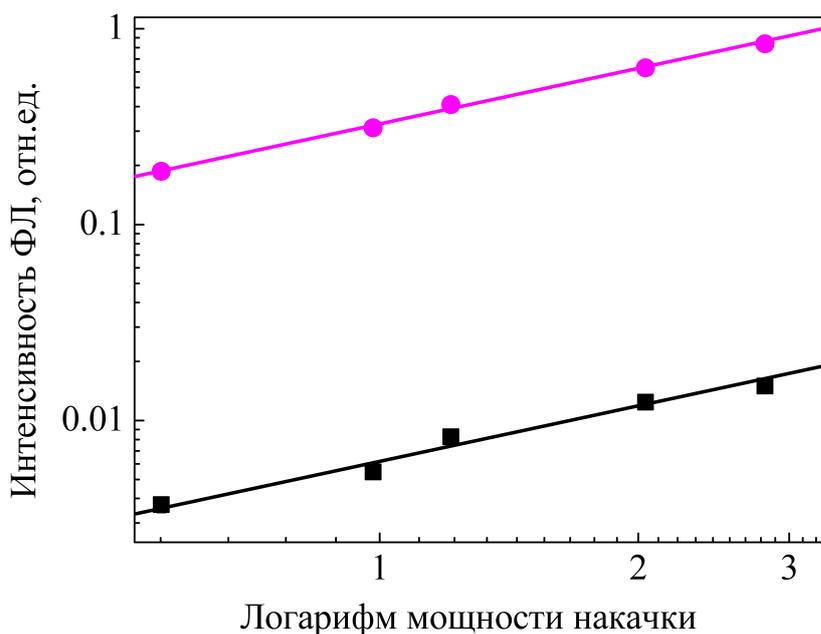


Рис. 3.24. Зависимость интенсивности люминесценции 1O_2 с энергией фотона 0.98 эВ, фотосенсибилизированного эталонным фотосенсибилизатором в толуоле (фиолетовая кривая) и кремниевыми наночастицами в D_2O (чёрная кривая), от логарифма мощности фотовозбуждения. Точки — экспериментальные значения, прямые — результат аппроксимации линейной зависимостью.

Количественно оценить процессы генерации 1O_2 кремниевыми нанокристаллами можно, используя для сравнения стандартный молекулярный фотосенсибилизатор с квантовым выходом генерации 1O_2 , $\eta_{SO}^{st} \approx 0.5$. В качестве стандарта использовалось соединение MADBr — производная антрацена (9,10-дибром-2-метилантрацен). На Рис. 3.24 показаны зависимо-

сти интенсивности люминесценции 1O_2 от мощности лазерного излучения. Линейная зависимость говорит об однофотонном механизме поглощения в обоих случаях. Следовательно, при любой мощности излучения отношение интенсивностей свечения 1O_2 , фотосенсибилизированного стандартом и кремниевыми нанокристаллами, постоянно. Значит, для расчёта квантового выхода генерации 1O_2 нанокристаллами кремния, η_{SO} , можно применить следующую формулу:

$$\eta_{SO} = \frac{\alpha_{st} \cdot I_{SO}}{\alpha_{PSi} \cdot I_{SO}^{st}} \cdot \eta_{SO}^{st} = \frac{1 \cdot 5.5 \cdot 10^3 \cdot 0.5}{0.63 \cdot 2.9 \cdot 10^5} = 0.015, \quad (3.19)$$

где α_{st} и α_{PSi} — коэффициенты поглощения стандарта и наночастиц кремния на длине волны 390 нм, соответственно. Таким образом, квантовый выход генерации 1O_2 составил 1.5%, что близко к значению 1%, полученного для порошков ПК в газовой фазе по формуле (3.12) на стр. 85.

Относительно низкий квантовый выход генерации 1O_2 говорит об эффективной деактивации 1O_2 в порах суспензированных наночастиц ПК, значит, за пределы пор наночастиц кремния выходит лишь малая часть 1O_2 , а большинство молекул 1O_2 релаксируют в триплетное состояние в порах. Оценить вероятность деактивации можно с помощью измерения кинетик спада интенсивности люминесценции сенсibilизированного 1O_2 . На Рис. 3.25 представлены искомые кинетики в суспензиях без NaN_3 и с растворённым NaN_3 , который играет роль тушителя люминесценции. Укорочение времён жизни после добавления 0.1 моль/л азиды натрия позволяет утверждать, что кинетика спада интенсивности люминесценции связана именно с 1O_2 , так как NaN_3 тушит 1O_2 селективно.

Из рисунка видно, что релаксация ФЛ не следует моноэкспоненциальному закону, а время жизни 1O_2 существенно меньше максимально возможного (64 мкс в D_2O) [36]. На вставке к Рис. 3.25 показаны те же кинетики

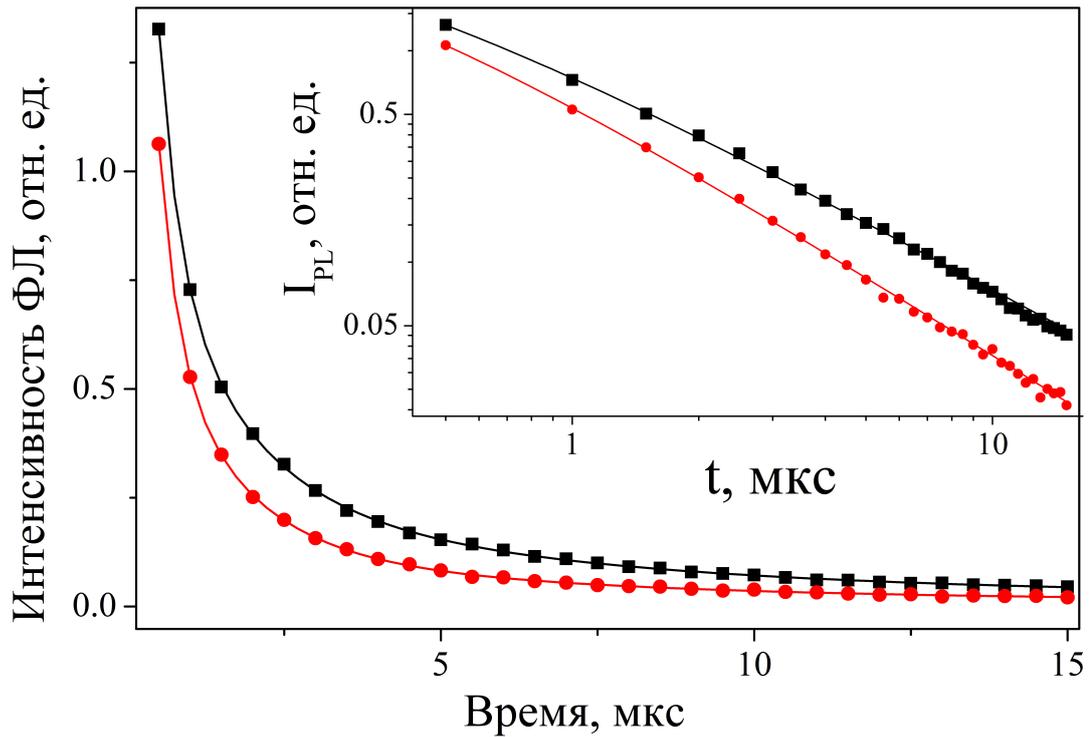


Рис. 3.25. Кинетики спада интенсивности люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами в D_2O , без тушителя (чёрная кривая) и после добавления 0.1 моль/л NaN_3 (красная кривая). На вставке показаны те же кинетики в двойном логарифмическом масштабе. Сплошные линии — результат аппроксимации функцией (3.20).

в двойном логарифмическом масштабе. Тот факт, что обе функции близки к линейной зависимости в таких координатах, говорит о степенной зависимости интенсивности ФЛ от времени. Действительно, экспериментальные точки успешно аппроксимируются гиперболическими зависимостями следующего вида:

$$I_{PL}(t) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{\beta_\tau}}, \quad (3.20)$$

где I_0 — начальная интенсивность ФЛ (амплитуда ФЛ), t_0 и β_τ — подгоночные коэффициенты. Величина β лежит в диапазоне от 1 до 2. Результат аппроксимации с использованием формулы (3.20) показан на вставке

к Рис. 3.25 сплошными линиями. Подгоночные коэффициенты оказались равными: $I_0 = 9.97 \pm 0.05$, $t_0 = 0.20 \pm 0.02$ мкс, $\beta_\tau = 1.08 \pm 0.01$ для суспензий нанокристаллов без добавления NaN_3 ; $I_0 = 10.7 \pm 0.05$, $t_0 = 0.19 \pm 0.02$ мкс, $\beta_\tau = 1.25 \pm 0.01$ для суспензий с добавлением 0.1 моль/л NaN_3 . Таким образом, добавление NaN_3 приводит увеличению β_τ , при этом другие параметры — I_0 и t_0 — не изменяются в пределах погрешности.

Оценить долю молекул 1O_2 , которые деактивировались в триплетное состояние из-за взаимодействия с поверхностью нанокристаллов, можно с помощью интегрирования кинетики, представленной на Рис. 3.25:

$$\begin{aligned}
 I_{int} &= \int_0^{+\infty} \frac{I_0}{\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{\beta_\tau}} dt = \int_0^{+\infty} \frac{I_0 \cdot t_0}{\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{\beta_\tau}} d\frac{t}{t_0} = \\
 &= \left| T = 1 + \frac{t}{t_0} \right| = \int_1^{+\infty} \frac{I_0 \cdot t_0}{T^{\beta_\tau}} dT = \frac{I_0 \cdot t_0}{\beta_\tau - 1}, \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

Из формулы видно, что $\beta_\tau > 1$, в противном случае интенсивность ФЛ обращается в бесконечность. Чем ближе β_τ к 1, тем меньше тушение 1O_2 . Мгновенное время жизни 1O_2 постоянно уменьшается, но в качестве среднего времени жизни можно использовать величину $\hat{\tau} = \frac{t_0}{\beta_\tau - 1}$, тогда полный интеграл от всей функции будет равен интегралу от экспоненты с характерным временем затухания, равным $\hat{\tau}$.

Для функций, приведённых на Рис. 3.25, получаем следующие значения $\hat{\tau}$: для суспензий кремниевых наночастиц без добавления NaN_3 $\hat{\tau} = 2.5 \pm 0.5$ мкс, с добавлением — $\hat{\tau} = 0.8 \pm 0.1$ мкс. Таким образом, добавление 0.1 моль/л NaN_3 приводит к тушению 2/3 молекул 1O_2 .

Отметим, что характерное время $\hat{\tau}$ в суспензиях без добавления NaN_3 значительно меньше времени жизни 1O_2 в тяжёлой воде ($\tau_{D_2O} \approx 64$ мкс) [36]. Учитывая эти характеристики, можно оценить долю молекул 1O_2 , ко-

торые деактивируются в результате соударений о стенки пор, ψ :

$$\psi = \frac{\hat{\tau}^{-1} - \tau_{D_2O}^{-1}}{\hat{\tau}^{-1}} = 0.96. \quad (3.22)$$

Т.е. 96% молекул 1O_2 тушатся о стенки пор и лишь 4% покидают пористые наночастицы ПК и затем релаксируют в триплетное состояние из-за столкновений с молекулами D_2O . Именно эта доля молекул 1O_2 способна вызывать терапевтический эффект. Следовательно, для повышения эффективности ПК как фотосенсибилизатора необходимо уменьшить размер пористых наночастиц; в идеальном случае все нанокристаллы должны быть изолированы друг от друга и не образовывать агломератов.

Выводы. Таким образом, в результате исследования фотосенсибилизированной генерации 1O_2 кремниевыми нанокристаллами были получены оценки квантового выхода генерации 1O_2 , его времени жизни и концентрации в порошках ПК. Проанализированы кинетики спада люминесценции 1O_2 фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами в D_2O , аппроксимация полученных кинетик степенными функциями позволила определить эффективность тушения 1O_2 в порах суспензированных наночастиц. Важно отметить, что приведённые оценки справедливы в начальный момент фотовозбуждения кремниевых нанокристаллов.

3.4. Временная эволюция люминесценции

нанокристаллов кремния и синглетного кислорода в процессе фотовозбуждения

Полученные выше оценки величин, характеризующих процесс фотосенсибилизированной генерации 1O_2 в порошках и водных суспензиях на-

нокристаллов кремния, сделаны для начального момента фотовозбуждения образцов в присутствии молекул кислорода. Поскольку молекулы 1O_2 обладают высокой химической активностью, они могут изменять свойства нанокристаллов кремния из-за взаимодействия с их поверхностью в процессе фотовозбуждения. Изучению природы этих изменений посвящён настоящий раздел.

Рассмотрим более подробно влияние друг на друга процессов генерации 1O_2 и необратимого тушения экситонной ФЛ нанокристаллов кремния. Последний процесс эквивалентен уменьшению квантового выхода ФЛ в процессе фотовозбуждения в кислороде, поэтому неизбежно должен приводить к уменьшению концентрации 1O_2 в порошках ПК. Данная гипотеза подтверждается измерениями спектров люминесценции 1O_2 после непрерывного фотовозбуждения различной длительности, изображённых на Рис. 3.26.

Для количественного исследования процессов тушения ФЛ нанокристаллов были измерены временные зависимости интегральных (по спектру) интенсивностей ФЛ экситонов в ПК (чёрные квадраты на Рис. 3.27) и люминесценции 1O_2 (красные треугольники).

Существенные изменения интенсивностей происходили за время одного измерения (10 секунд), поэтому чтобы сопоставить данные видимой ФЛ ПК и ИК-люминесценции 1O_2 — они измерялись одновременно на одном и том же образце. Отметим, что I_{PSi} обладала хорошей стабильностью в вакууме или при отсутствии постоянного освещения, т.е. эффект тушения ФЛ ПК связан с фотостимулированными процессами, в которые вовлечён кислород. Плотность мощности излучения составляла 0.2 Вт/см^2 , давление кислорода — 1 атм. В ходе эксперимента использовались лазерные источники с длинами волн $\lambda = 337, 532, 632.8 \text{ нм}$, но существенного влияния λ на характер описываемых явлений обнаружено не было.

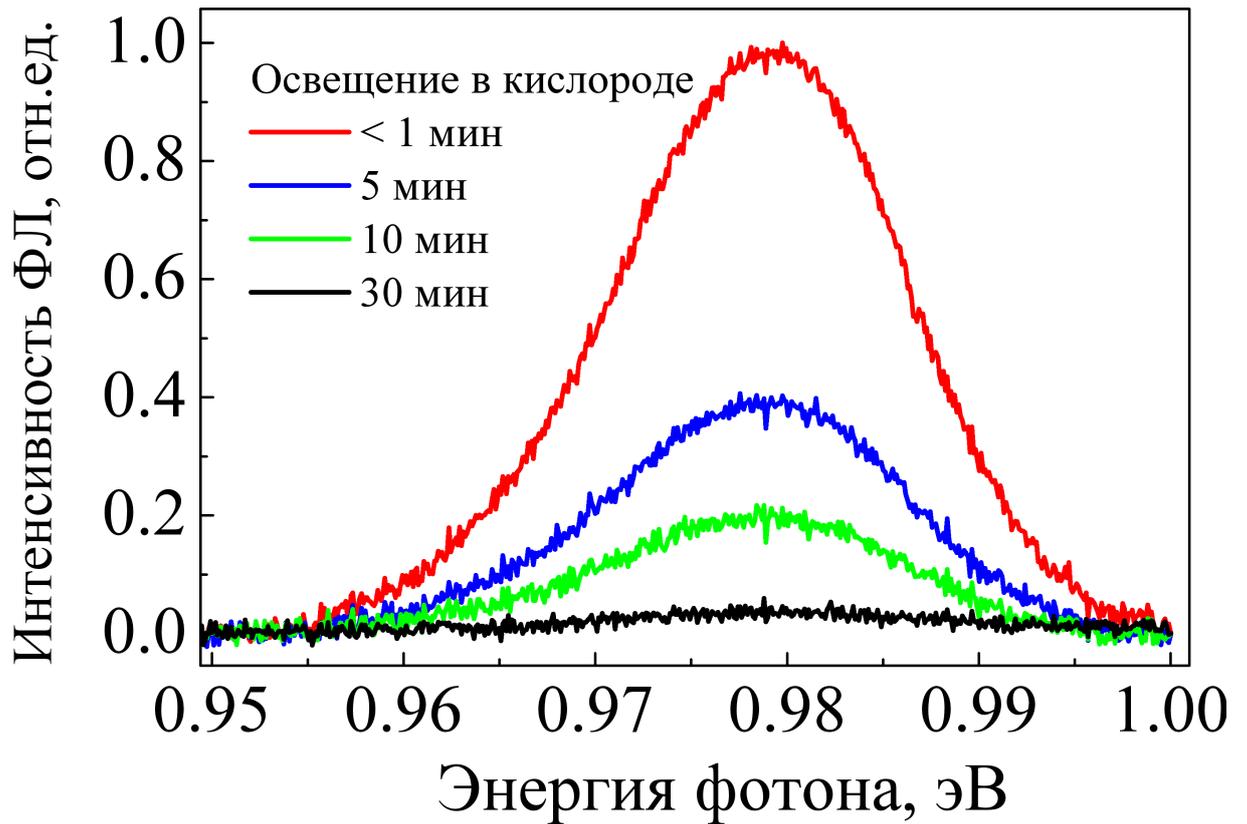


Рис. 3.26. Спектры люминесценции синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами, после фотовозбуждения различной длительности. Спектр ФЛ дефектов вычтен для наглядности.

Зависимости на Рис. 3.27 представлены в двойных логарифмических координатах, т.к. как было установлено, $I_{PSi}(t)$ имеет вид прямой линии в таком представлении. Это означает, что её можно аппроксимировать с помощью степенной функции:

$$I_{PSi}(t, \hbar\omega) = \frac{a_{ex}}{(t + t_0)^{\beta_{ex}(\hbar\omega)}}, \quad (3.23)$$

где a_{ex} и t_0 — константы, а β зависит от энергии фотона ($\beta_{ex}(1.63 \text{ эВ}) = 0.30 \pm 0.02$). Нетрудно заметить, что $I_{SO}(t)$ коррелирует с $I_{PSi}(t)$. Это объясняется тем, что роль доноров энергии для молекул O_2 играют экситоны. Тушение ФЛ ПК уменьшает количество люминесцирующих на-

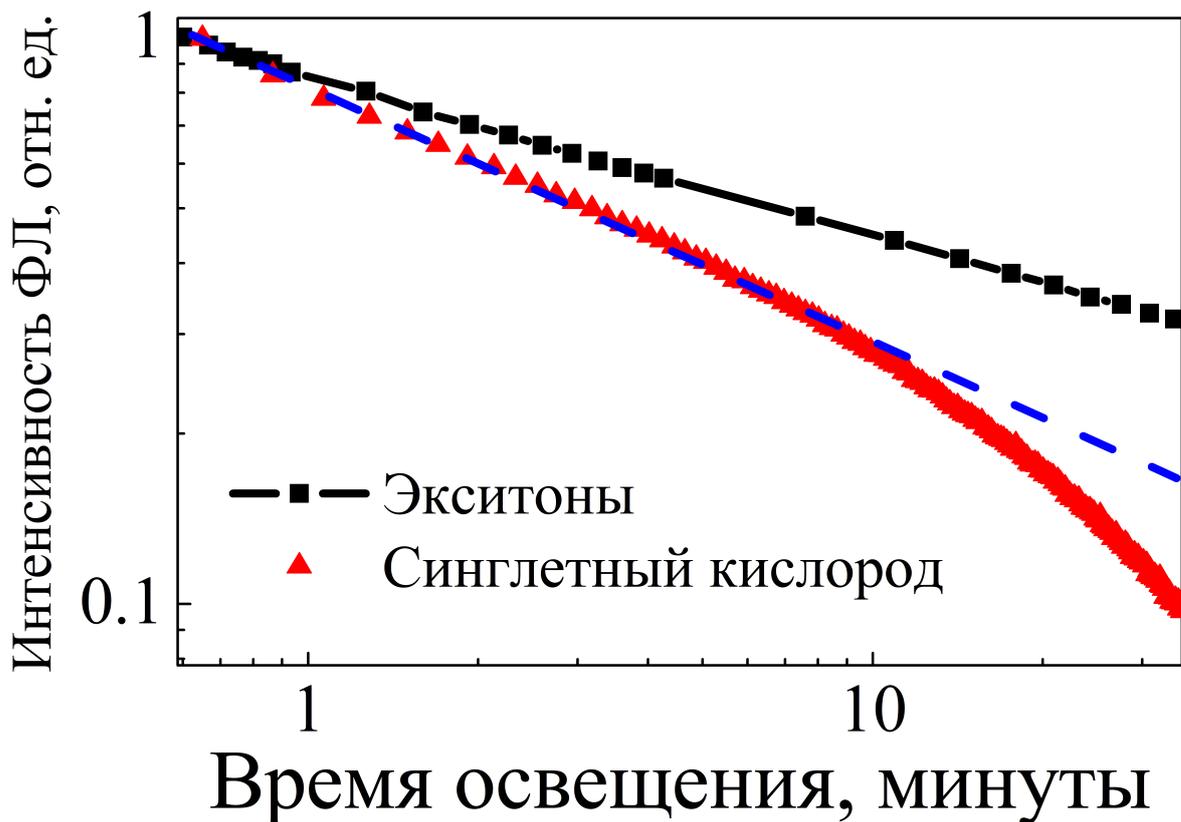


Рис. 3.27. Зависимости интегральной интенсивности экситонной ФЛ ПК (чёрные квадраты) и люминесценции синглетного кислорода (красные треугольники) от времени фотовозбуждения. Чёрная кривая — аппроксимация по степенному закону по формуле (3.23), $\beta_{ex} = 0.3$. Синяя кривая — результат аппроксимации с использованием формулы (3.24), $\beta_{SO} = 0.5$.

нокристаллов, поэтому количество молекул O_2 фотосенсибилизируемых в единицу времени пропорционально уменьшается.

Несмотря на сходство зависимостей, есть и отличия: I_{SO} падает быстрее, чем I_{PSi} — это говорит об уменьшении полного времени жизни 1O_2 в слоях ПК. Как будет показано ниже, это связано с ростом концентрации дефектов на поверхности, которые не только играют роль центров рекомбинации экситонов, но и ускоряют релаксацию 1O_2 в основное состояние. Эмпирическую зависимость $I_{SO}(t)$ можно аппроксимировать с помощью следующего выражения:

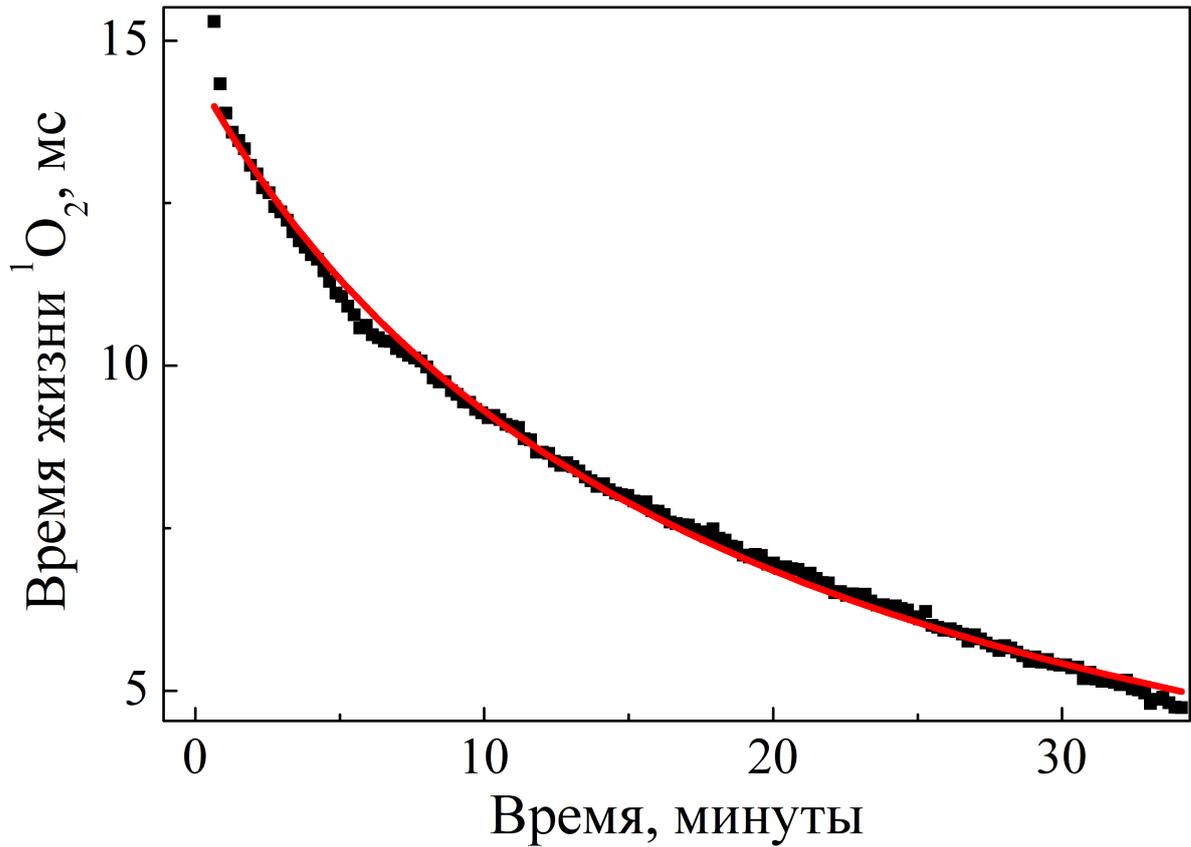


Рис. 3.28. Зависимость времени жизни синглетного кислорода в порошках ПК от времени фотовозбуждения. Красная линия — результат аппроксимации гиперболой.

$$I_{SO}(t) = \frac{a_{SO}}{(t + t_0)^{\beta_{SO}}}, \quad (3.24)$$

где $\beta_{SO} \approx 0.5$, a_{SO} — константа. Результат аппроксимации показан на Рис. 3.27 в виде синей кривой. На Рис. 3.28 показана зависимость $\tau_{SO}(t)$, построенная с использованием расчётов времени жизни 1O_2 по формуле (3.14) на стр. 85.

Уменьшение интенсивности ФЛ ПК частично обратимо: на Рис. 3.29 представлена зависимость интенсивности ФЛ ПК от времени нахождения в вакууме после фотовозбуждения в кислороде в течение 1 часа.

Степенные зависимости от времени могут быть объяснены в рамках разных подходов. Например, они могут быть связаны с многокомпонент-

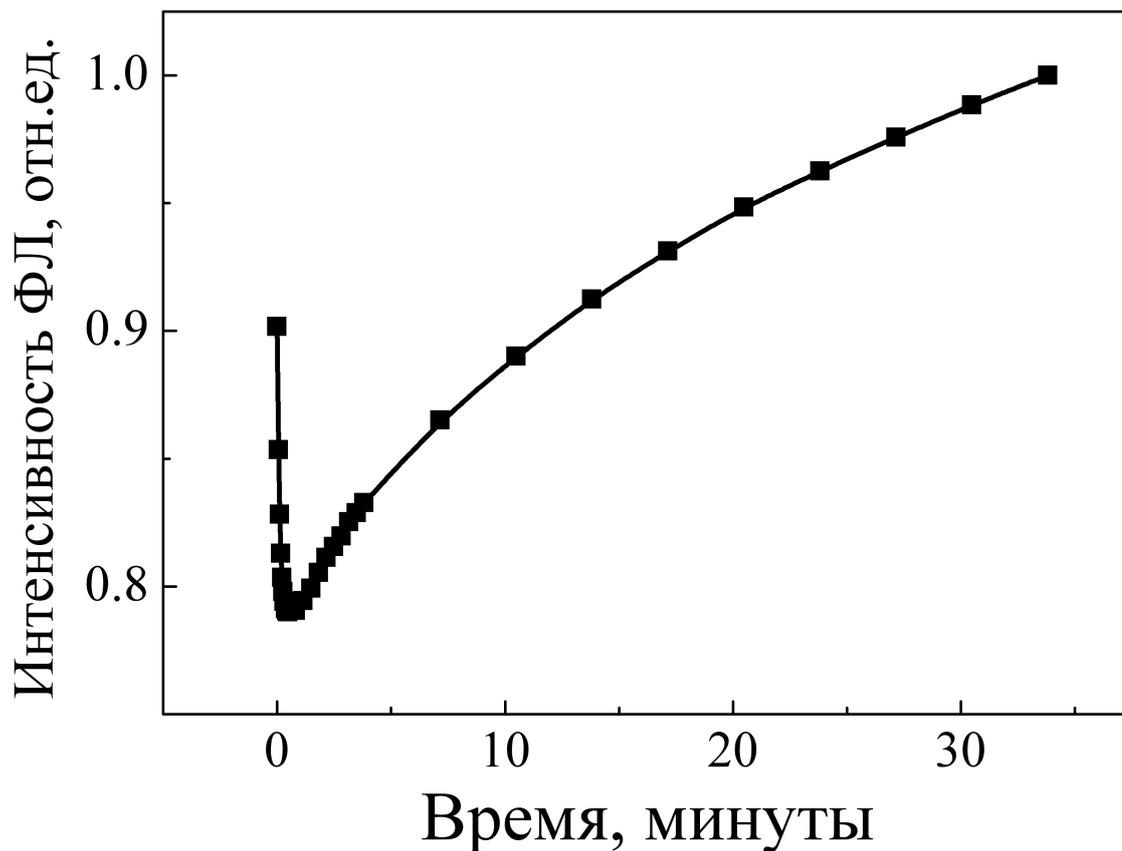


Рис. 3.29. Временная зависимость интенсивности ФЛ кремниевых нанокристаллов в процессе откачки (остаточное давление $\approx 10^{-3}$ атм) после экспозиции в атмосфере кислорода (давление 1 атм) в течение 1 часа при фотовозбуждении с интенсивностью 1 Вт/см^2 при $T = 300\text{К}$.

ными реакциями. Чем больше компонент в реакции, тем выше показатель степени [108]. Дробный показатель степени характерен для реакций на неупорядоченной поверхности или со случайным распределением доноров и акцепторов [109]. Если исходить из того, что образованные в случайных местах на поверхности ПК молекулы $^1\text{O}_2$ взаимодействуют с поверхностью же в других случайных местах после непродолжительной диффузии и случайных блужданий, зависимость (3.23) может описывать этот процесс [105, 110]. Сложный характер зависимостей $I_{SO}(t)$ и $I_{PSi}(t)$ говорит о наличии нелинейных процессов в системе. В работах [111] и [112]

подобные зависимости наблюдались для квантовых точек *Si* и *CdSe*. Ниже в диссертации будет представлена феноменологическая модель, которая позволит количественно объяснить полученные зависимости, опираясь на интуитивно-понятные предположения.

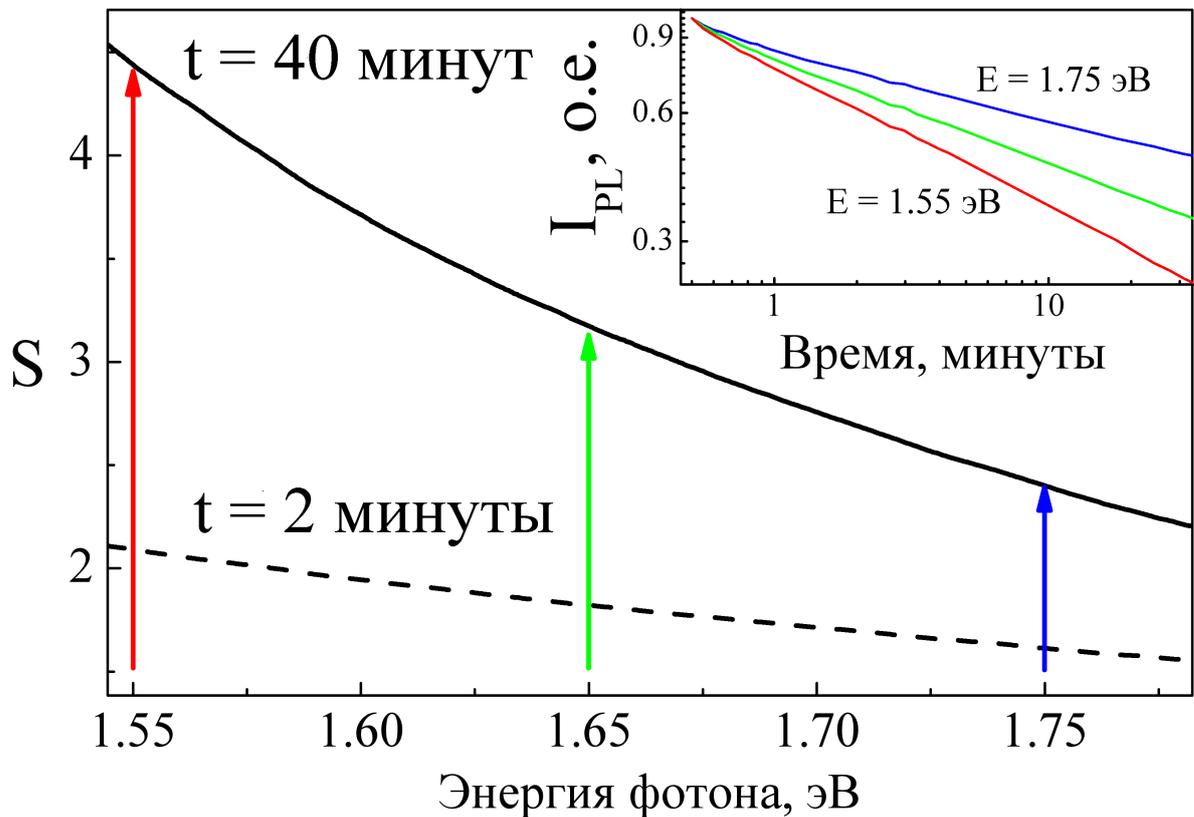


Рис. 3.30. Спектральная зависимость функции S (отношение интенсивностей ФЛ ПК в момент времени t к начальной при $t_0 = 0$) в различные моменты времени $t = 2$ и 40 минут после начала непрерывного фотовозбуждения порошков ПК в атмосфере кислорода. На вставке представлены временные зависимости интенсивности ФЛ ПК при различных энергиях фотона $\hbar\omega = 1.55$ (красный цвет), 1.65 (зелёный цвет) и 1.75 эВ (синий цвет).

В завершение, рассмотрим вопрос о влиянии размеров нанокристаллов на фотодеградацию ФЛ свойств ПК. Напомним, что, вследствие КРЭ, уменьшение размера нанокристалла приводит к увеличению энергии и к уменьшению длины волны излучаемого фотона. Количественно эффектив-

ность деградации можно охарактеризовать с помощью отношения интенсивностей ФЛ нанокристаллов кремния в атмосфере кислорода в различные моменты времени после начала фотовозбуждения:

$$S(t) = \frac{I_{oxy}(0)}{I_{oxy}(t)}. \quad (3.25)$$

Спектральная зависимость $S(t)$ представлена на Рис. 3.30. Стрелками показаны значения энергии фотона, соответствующие данным, показанным на вставке. S уменьшается с ростом энергии фотона для любого значения t . Это можно объяснить, если учесть бóльшую площадь поверхности нанокристаллов бóльшего радиуса. Напомним, что ФЛ нанокристаллов меньшего радиуса соответствуют фотоны бóльшей энергии. Так, исходя из зависимости, показанной на Рис. 1.14 на стр. 41, можно сказать, что диапазон изменения энергий фотона от 1.55 до 1.75 эВ приблизительно соответствует уменьшению диаметра нанокристалла кремния от 4 до 3 нм и показателя степени β_{ex} от 0.4 до 0.2.

В водных суспензиях кремниевых наночастиц с гидrogenизированной поверхностью наблюдались аналогичные зависимости интенсивности ФЛ от времени фотовозбуждения (изображены на Рис. 3.31). Насыщение и обеднение суспензии кислородом производилось путём пропускания через неё потока кислорода и азота, соответственно. Пропускание азота приводило к вытеснению растворённого кислорода из суспензии. Зависимость $I_{PSi}(t)$ в водных суспензиях подчиняется степенному закону деградации. Стабильность I_{PSi} в течение первых двух минут связана с тем, что суспензия ещё не насыщена кислородом, хотя поток газа уже поступает в суспензию.

В условиях обеднения кислородом интенсивность ФЛ частично восстанавливается аналогично тому, как это происходит в вакууме (см. Рис. 3.29

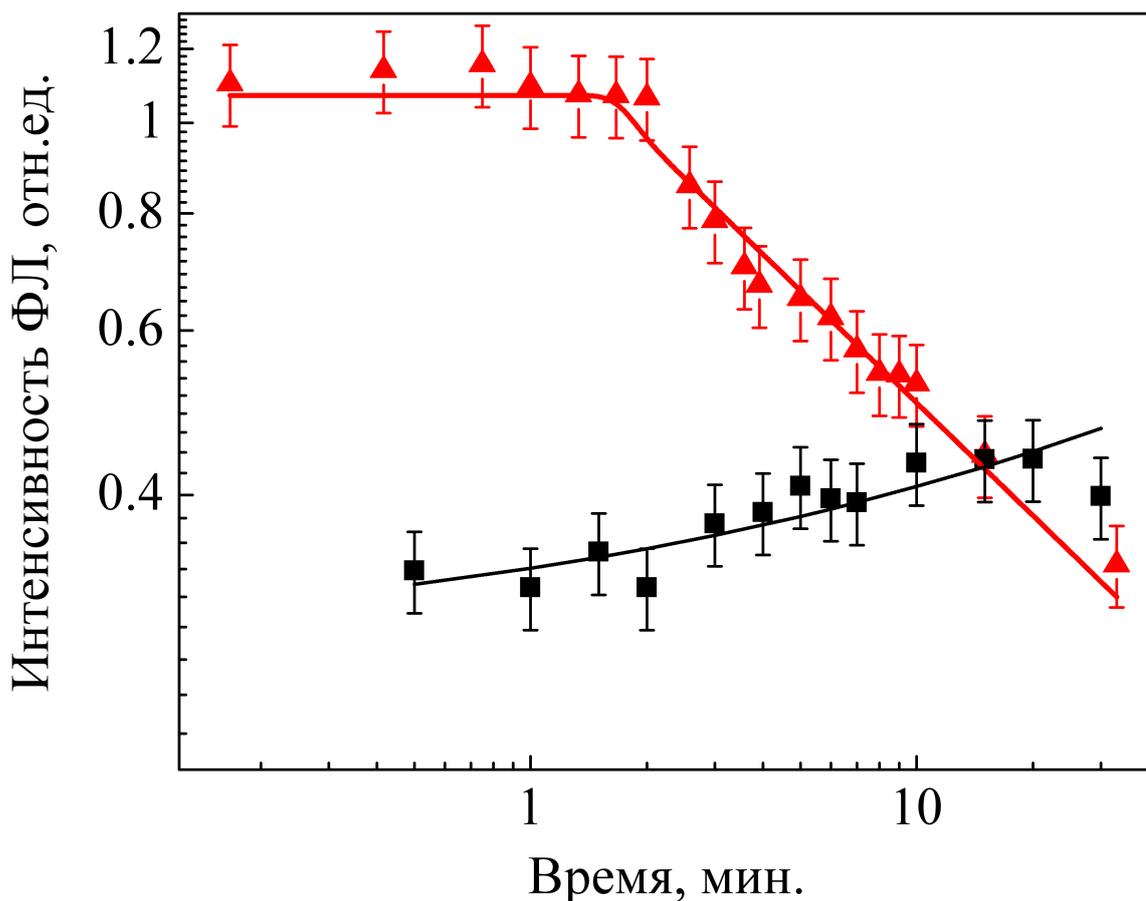


Рис. 3.31. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ водной суспензии ПК, насыщенной кислородом (красные треугольники) и обеднённой кислородом (чёрные квадраты) от времени фотовозбуждения. Сплошные линии — результат нелинейной аппроксимации.

на стр. 103). Однако в водных суспензиях кремниевые нанокристаллы быстрее окисляются, квантовый выход ФЛ падает, поэтому полная обратимость в водных суспензиях не достигается. Отметим, что окисленные образцы с малым содержанием связей $Si - H_x$ на поверхности продемонстрировали более стабильные ФЛ свойства, что говорит о снижении эффективности взаимодействия экситонов с молекулами кислорода ввиду возникновения толстой диэлектрической оболочки SiO_x . Как было показано выше, такие наночастицы утрачивают способность генерации 1O_2 .

Выводы. Таким образом, обнаруженные эффекты деградации ФЛ кремниевых нанокристаллов приводят к уменьшению интенсивностей их экситонной фотолюминесценции и люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированными нанокристаллами, в процессе фотовозбуждения по степенному закону с показателем меньше 1 в диапазоне времён от десятков секунд до десятков минут. Несмотря на то, что было выдвинуто несколько гипотез, объясняющих неэкспоненциальный характер полученных зависимостей, полное объяснение данных результатов будет дано ниже.

3.5. Влияние дефектов на поверхности нанокристаллов кремния на люминесценцию образцов

Деградация экситонной ФЛ ПК при его фотовозбуждении в атмосфере кислорода может быть связана с генерацией дефектов — центров рекомбинации экситонов. Кроме того, дефекты могут взаимодействовать с молекулами 1O_2 , существенно изменяя свойства последних, например, полное время жизни 1O_2 . Данный раздел посвящён изучению влияния дефектов на экситонную ФЛ нанокристаллов и фотосенсибилизированную люминесценцию 1O_2 .

Фотоиндуцированная генерация дефектов и тушение экситонной ФЛ. Дефекты связаны с состояниями в запрещённой зоне кремниевых нанокристаллов. В большинстве случаев рекомбинация экситонов происходит по безызлучательному механизму, однако излучательная рекомбинация не исключена. В последнем случае удаётся наблюдать ФЛ ПК в инфракрасной области спектра, используя которую, можно судить о процессах генерации и пассивации дефектов в ПК.

Как показано на Рис. 3.16, фотосенсибилизированная генерация 1O_2 в

ПК сопровождается генерацией новых дефектов ПК, которые люминесцируют в диапазоне 0.9—1.0 эВ. Можно предположить, что их концентрация пропорциональна интенсивности ФЛ ПК в диапазоне 0.9—1.0 эВ, и обратно пропорциональна интенсивности экситонной ФЛ, т.к. сначала в нанокристаллах образуются экситоны с энергией аннигиляции более 1.2 эВ, а затем происходит захват носителей заряда дефектами и их последующая рекомбинация, которая сопровождается излучением квантов света с меньшей энергией. Временная зависимость концентрации люминесцирующих дефектов N_d в процессе фотовозбуждения ПК в атмосфере кислорода, полученная из измерений интенсивности ФЛ дефектов, приведена на Рис. 3.32.

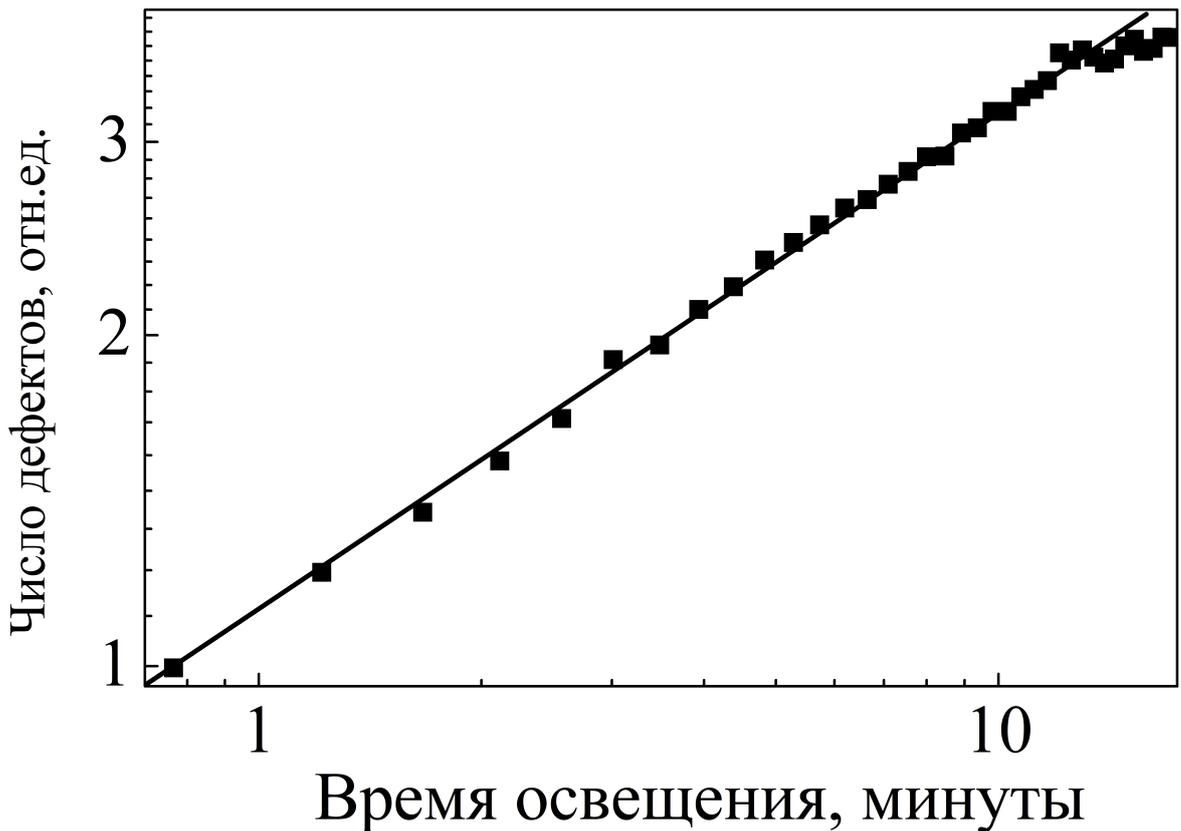


Рис. 3.32. Временная зависимость относительного числа люминесцирующих дефектов в ПК, генерируемых в процессе его фотовозбуждения в атмосфере кислорода. Точки — экспериментальные данные, прямая линия — результат аппроксимации функцией (3.26).

Зависимость хорошо описывается соотношением:

$$N_d(t) = a_d(t + t_0)^{\beta_d}, \quad (3.26)$$

где a_d и t_0 — константы, $\beta_d = 0.50 \pm 0.05$. Рост N_d ведёт к деградации экситонной ФЛ и, следовательно, к уменьшению концентрации 1O_2 .

Отметим, что рекомбинация на одних и тех же дефектах может быть как излучательной, так и безызлучательной. Соотношение времён излучательной и безызлучательной рекомбинации определяется электронным спектром состояний в кристалле: если плотность промежуточных состояний высока, тогда носители рекомбинируют безызлучательно, передавая энергию колебательным модам кристалла. С точки зрения квантовой механики, время безызлучательной рекомбинации обратно пропорционально фактору Франка–Кондона. Если плотность состояний мала, безызлучательная рекомбинация затруднена, поэтому возрастает роль излучательной рекомбинации. Таким образом, концентрация дефектов пропорциональна их люминесценции, даже если большинство носителей рекомбинирует безызлучательно.

Тушение 1O_2 также может быть объяснено взаимодействием с новыми центрами-акцепторами энергии. Наиболее эффективно перенос энергии будет протекать в резонансном режиме, т.е. когда передаётся вся энергия одномоментно. В роли акцепторов энергии, вероятнее всего, выступают дефекты на поверхности нанокристаллов кремния с уровнями энергии близкими к 0.98 эВ. На Рис. 3.33 показана схема генерации и последующей деактивации 1O_2 в результате взаимодействия с дефектами. Во многом она сходна со схемой на Рис. 1.20 на стр. 49, поскольку учитывает перенос энергии от экситонов (доноров) молекулам кислорода (акцепторам). Однако полученные в диссертации новые данные позволяют утверждать, что

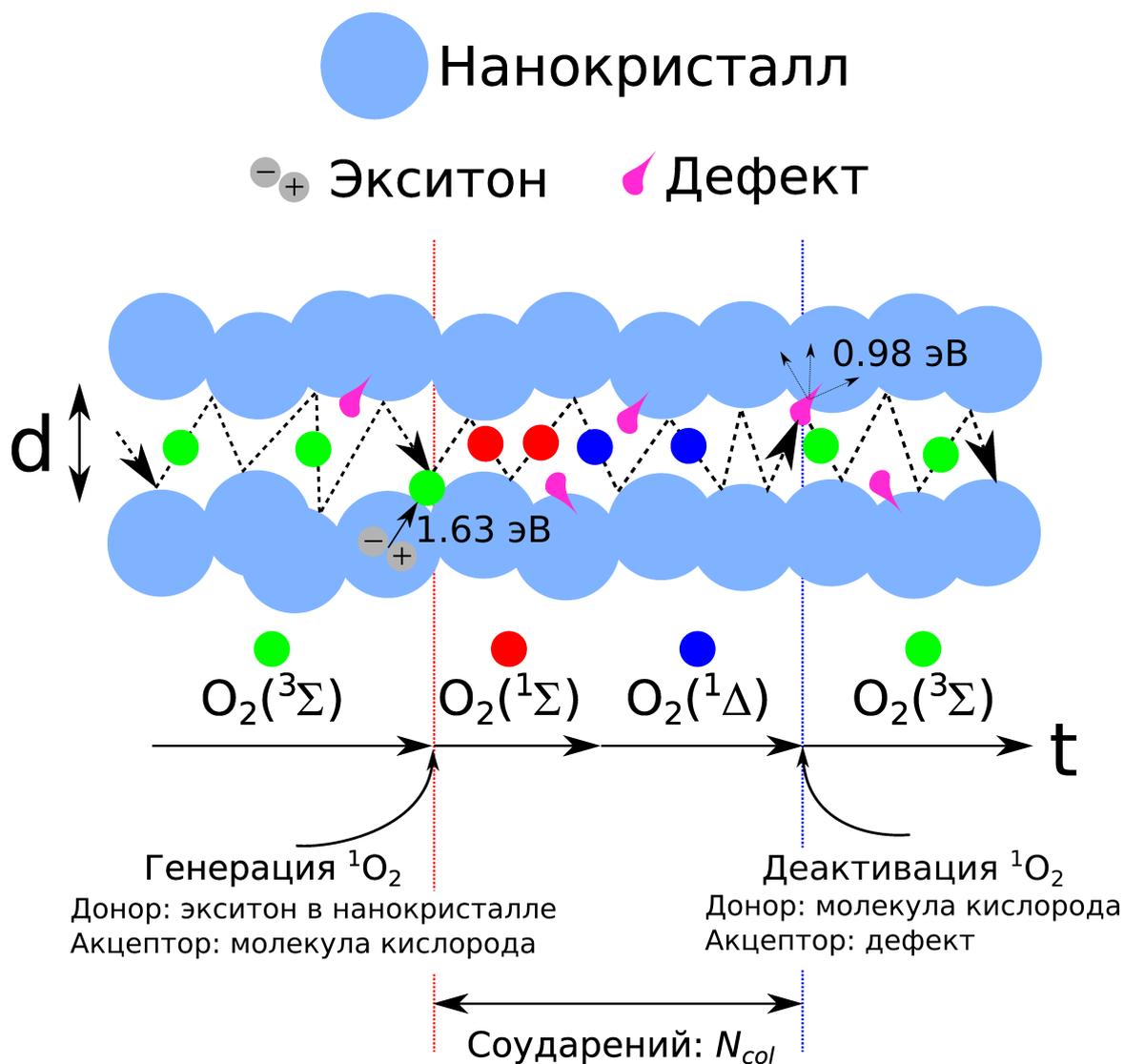


Рис. 3.33. Схема генерации и деактивации синглетного кислорода в порах ПК. Голубые круги — нанокристаллы кремния, зелёные — молекулы триплетного кислорода, красные и синие — молекулы синглетного кислорода, розовые капли — поверхностные дефекты в кремниевых нанокристаллах. Чёрной пунктирной линией показана траектория движения молекулы кислорода в поре диаметром d .

молекулы кислорода играют также роль доноров, т.к. способны передавать энергию, полученную от экситонов дефектам на поверхности кремниевых нанокристаллов. Именно в этом отличие предложенного механизма взаимодействия кремниевых нанокристаллов и молекул кислорода от принятого в литературе механизма, отображённого на схеме на Рис. 1.20. Согласно теории переноса энергии, описанной в работе [113], эффективность деактивации $^1\Delta$ пропорциональна коэффициенту поглощения акцептором квантов с энергией 0.98 эВ.

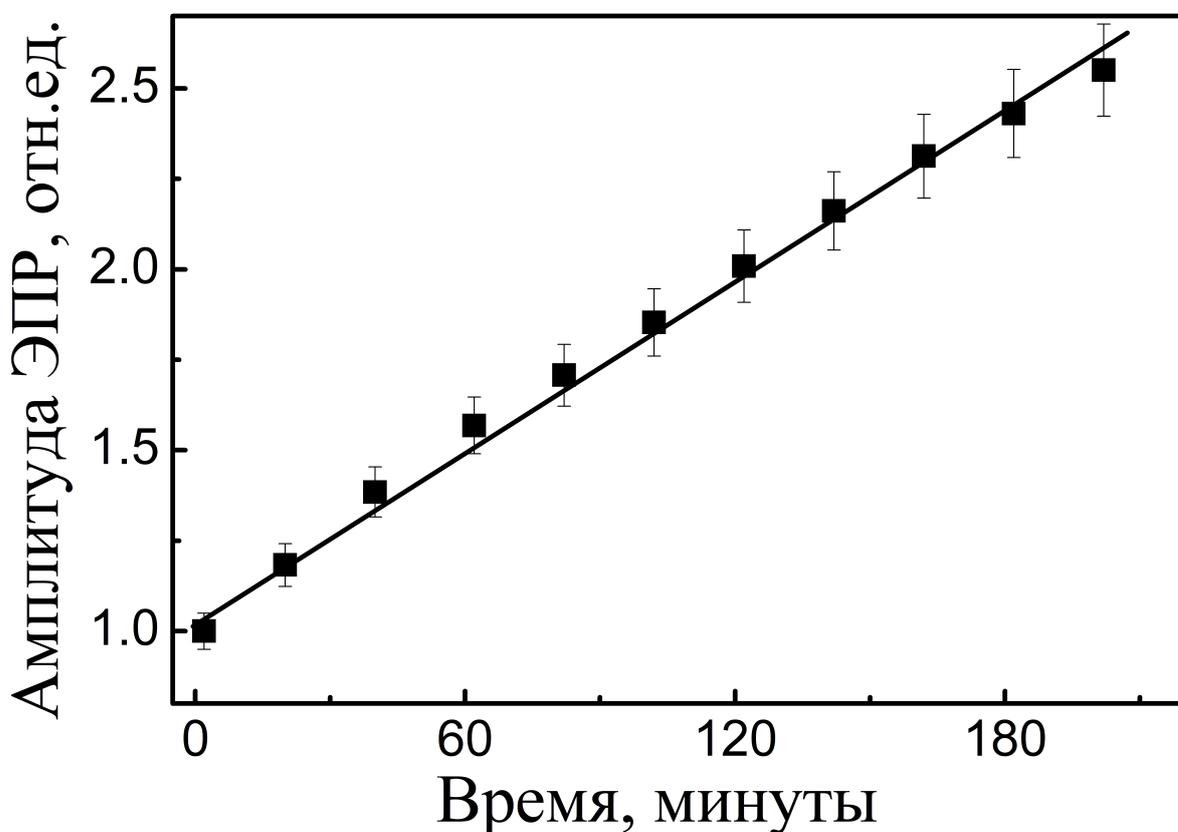


Рис. 3.34. Временная зависимость амплитуды ЭПР ПК в процессе фотовозбуждения.

Чтобы ответить на вопрос о природе дефектов в ПК, влияющих на его ФЛ свойства, была получена зависимость амплитуды ЭПР ПК от времени фотовозбуждения, представленная на Рис. 3.34. Согласно литературным данным, оборванные связи на интерфейсе $Si - SiO_2$, P_b -центры, являются

относительно эффективными центрами безызлучательной рекомбинации экситонов. Именно этими парамагнитными дефектами обусловлен сигнал ЭПР ПК. В свежеприготовленных образцах ПК, не подверженных фотовозбуждению в атмосфере кислорода, концентрация P_b -центров составляет $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что лишь 1% нанокристаллов содержит дефект этого типа, поэтому их влияние на ФЛ невелико.

Однако в процессе фотовозбуждения их концентрация растёт. Несмотря на то, что интегральная амплитуда ЭПР увеличивается всего в 2.5 раза за 3 часа, локальная концентрация дефектов в тонком светопоглощающем слое может расти на порядки. Если, исходя из модели эффективной среды Бруггемана предположить, что свет поглощается в слое толщиной 10 мкм (см. Рис. 1.2 на стр. 16), а толщина всего образца составляет 1 мм, можно оценить скорость генерации дефектов в порошках ПК как $10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, через 2 часа после фотовозбуждения на каждый нанокристалл в зоне поглощения света будет приходиться в среднем один P_b -центр.

Рост концентрации P_b -центров свидетельствует о сравнительно медленном линейном процессе фотоокисления поверхности нанокристаллов, сопровождающимся генерацией оборванных связей кремния [114]. Поэтому фотоокисление не объясняет быстрое падение I_{PSi} , подчиняющееся степенному закону. Действительно, I_{PSi} уменьшается в 2 раза в течение 5 минут, хотя за это же время процент нанокристаллов, содержащих P_b -центр, растёт с 1% до 4%. При этом, оборванные связи кремния могут играть роль центров деактивации 1O_2 , т.к. близки по энергии к энергии его деактивации, а линейный рост их концентрации может приводить к зависимости времени жизни 1O_2 от времени фотовозбуждения и отклонению зависимости $I_{SO}(t)$ от степенного закона.

Поэтому разумно предположить, что генерация дефектов связана с адсорбцией молекул кислорода на поверхности нанокристаллов. Молекулы

O_2 формируют стабильные комплексы на поверхности кремния в процессе фотовозбуждения. Примером таких комплексов может служить комплекс типа «пероксидный мост–кислородная вакансия», который характеризуется уровнями в запрещённой зоне кремния (см. Рис. 1.17 на стр. 45). Значительный сдвиг электронной плотности в сторону адсорбированного кислорода может приводить к зарядению нанокристалла и к возникновению связанной формы супероксидного радикала O_2^- [115]. Заряженный нанокристалл характеризуется более низкой интенсивностью ФЛ из-за Оже–рекомбинации [7]. Оже–рекомбинация — очень быстрый процесс ($\tau < 1$ нс) [103, 104], поэтому он приводит к падению амплитуды ФЛ I_{max} , не затрагивая изменение времён релаксации ФЛ в микросекундном масштабе. Это приводит к деградации как экситонной ФЛ, так и люминесценции синглетного кислорода, фотосенсибилизированного экситонами. В пользу данной гипотезы свидетельствует высокая электроотрицательность O_2 .

Образование активных форм кислорода, подобных O_2^- , также может оказывать воздействие на биологические объекты, поэтому обнаруженный эффект нельзя однозначно относить к негативным для применений в ФДТ. Отметим также, что автором предпринимались попытки обнаружить O_2^- с помощью ЭПР, в том числе и при $T \approx 77K$, которые не увенчались успехом. По видимому, это связано с сильным уширением линий ЭПР O_2^- на поверхности нанокристаллов. Это может быть обусловлено как свойствами самой поверхности, так и неполным переносом электрона на молекулярные орбитали O_2 , лишь небольшим смещением электронной плотности в сторону молекулы.

Выводы. Таким образом, исследование спектров ФЛ кремниевых нанокристаллов в ИК–области показало, что процесс деградации ФЛ свойств экситонов в нанокристаллах, уменьшение квантового выхода их ФЛ и кван-

тового выхода генерации 1O_2 кремниевыми нанокристаллами сопровождается ростом концентрации дефектов, которые играют роль центров рекомбинации экситонов. Дефекты могут взаимодействовать с молекулами 1O_2 , способствуя деактивации последних. Степенная зависимость концентрации дефектов от времени фотовозбуждения с коэффициентом меньше 1 указывает на взаимосвязь процесса генерации новых дефектов и деградации экситонной ФЛ нанокристаллов.

3.6. Феноменологическая модель

фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами с учётом фотоиндуцированного образования дефектов

Ввиду сложности взаимосвязи процессов экситонной ФЛ, генерации 1O_2 и генерации дефектов в нанокристаллах, её описание возможно только с привлечением математического аппарата, использующего систему нелинейных кинетических уравнений. Эти уравнения описывают изменения концентрации экситонов, N_{ex} , синглетного кислорода, N_S , и дефектов, N_d , в рамках феноменологической модели, основанной на экспериментальных фактах, изложенных выше.

Интенсивность лазерного излучения считается пропорциональной темпу генерации экситонов, g . Введём дополнительные обозначения: N_{nc} — концентрация нанокристаллов кремния, N_a — концентрация нанокристаллов, не содержащих экситонов, N_O — суммарная концентрация кислорода и, наконец, N_T — концентрация триплетного кислорода. Тогда, очевидно, выполняются соотношения:

$$N_{nc} = N_{ex} + N_a \Leftrightarrow N_a = N_{nc} - N_{ex}; \quad (3.27)$$

$$N_O = N_S + N_T \Leftrightarrow N_T = N_O - N_S. \quad (3.28)$$

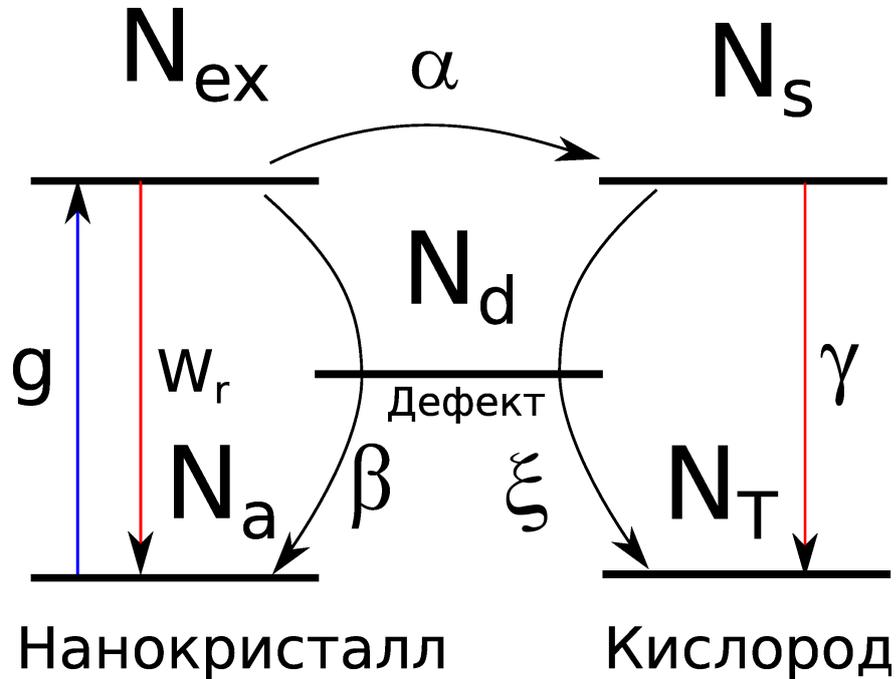


Рис. 3.35. Схема обмена энергией электронного возбуждения в системе кремниевые нанокристаллы – кислород. N_{ex} — концентрация экситонов, N_S — синглетного кислорода, N_d — дефектов, N_{nc} — нанокристаллов кремния, N_a — концентрация нанокристаллов, не содержащих экситонов, N_O — суммарная концентрация кислорода и, наконец, N_T — концентрация триплетного кислорода. Коэффициенты g , w_r , α , β , ξ , γ характеризуют вероятность соответствующих переходов.

Схема электронных переходов в системе «кремниевые нанокристаллы – кислород» показана на Рис. 3.35. Указанные коэффициенты пропорциональны вероятностям соответствующих процессов: фотовозбуждения нанокристаллов кремния (g), фотолюминесценции (w_r), фотосенсибилизированной генерации 1O_2 (α), безызлучательной рекомбинации экситонов (β), люминесценции 1O_2 (γ), деактивации 1O_2 при взаимодействии дефектами на поверхности нанокристаллов кремния (ξ). На схеме не показан процесс

генерации дефектов, вследствие взаимодействия молекул 1O_2 с поверхностью нанокристаллов. Вероятность этого процесса пропорциональна μ . В модели не учитывается наличие двух синглетных уровней молекулы O_2 : $^1\Sigma_g$ и $^1\Delta_g$. Отсутствие обратного переноса энергии от 1O_2 к нанокристаллам кремния с возбуждением в них новых экситонов связано с быстрой релаксацией молекул 1O_2 из $^1\Sigma$ в $^1\Delta$ -состояние. Молекулы в $^1\Delta$ -состоянии уже не обладают энергией необходимой для вторичного возбуждения экситонов.

Случай непрерывного фотовозбуждения кремниевых нанокристаллов в атмосфере кислорода.

Итак, опираясь на схему, показанную на Рис. 3.35, перейдём к написанию кинетических уравнений в случае фотовозбуждения порошков ПК. Сначала запишем выражение для производной концентрации экситонов, $\frac{dN_{ex}}{dt}$. Из схемы видно, что она может изменяться 4 способами: путём генерации новых экситонов (g), излучательной рекомбинации (w_r), передачи энергии молекулам триплетного кислорода (α) и безызлучательной рекомбинации на дефекте (β). Все процессы можно описать с помощью уравнения:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = gN_a - w_r N_{ex} - \alpha N_{ex} N_T - \beta N_{ex} N_d. \quad (3.29)$$

С учётом соотношений (3.27) и (3.28), получим:

$$\frac{dN_{ex}}{dt} = g(N_{nc} - N_{ex}) - w_r N_{ex} - \alpha N_{ex}(N_O - N_S) - \beta N_{ex} N_d. \quad (3.30)$$

Теперь рассмотрим изменение концентрации 1O_2 , $\frac{dN_S}{dt}$. Рост концентрации 1O_2 возможен за счёт его фотосенсибилизированной генерации (α), уменьшение — за счёт излучательной деактивации (γ) и безызлучательной

деактивации с участием дефектов ПК (ξ). Следовательно выражение для $\frac{dN_S}{dt}$ будет содержать 3 слагаемых:

$$\frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex} N_T - \gamma N_S - \xi N_S N_d. \quad (3.31)$$

Подставляя (3.28) в (3.31), получим:

$$\frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex} (N_O - N_S) - \gamma N_S - \xi N_S N_d. \quad (3.32)$$

Последнее уравнение описывает рост числа дефектов. Он возможен только благодаря взаимодействию молекул 1O_2 с поверхностью нанокристаллов. Эффектом уменьшения числа дефектов пренебрегаем:

$$\frac{dN_d}{dt} = \mu N_S. \quad (3.33)$$

Объединим уравнения (3.30), (3.32) и (3.33) в систему:

$$\begin{cases} \frac{dN_{ex}}{dt} = g(N_{nc} - N_{ex}) - w_r N_{ex} - \alpha N_{ex} (N_O - N_S) - \beta N_{ex} N_d \\ \frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex} (N_O - N_S) - \gamma N_S - \xi N_S N_d \\ \frac{dN_d}{dt} = \mu N_S \end{cases} \quad (3.34)$$

Указанная система нелинейна, поэтому её аналитическое решение затруднено. Для численного решения системы (3.34) использовалась среда MathCad. Моделирование выполнялось на отрезке $[0, 10^5 \text{ мс}]$ с шагом в 1 мс. Сначала рассмотрим случай генерации 1O_2 в газовой фазе в порошках ПК. Исходя из экспериментальных данных, были выбраны следующие значения коэффициентов:

$$\begin{aligned}
g &= 100 \cdot (10^{15} \text{ c}^{-1}) \\
w_r &= 10 \Rightarrow \tau_r = 0.1 \text{ мс} \\
\gamma &= 0.05 \Rightarrow \tau_{SO} = 20 \text{ мс} \\
\alpha &= 0.1 \\
\beta &= 30 \\
\xi &= 3 \\
\mu &= 10^{-4} \\
N_{nc} &= 100 \cdot (10^{15} \text{ см}^{-3}) \\
N_O &= 50 \cdot (10^{15} \text{ см}^{-3}).
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Начальные условия: $N_{ex} = N_S = N_d = 0$. Результат численного решения показан на Рис. 3.36а.

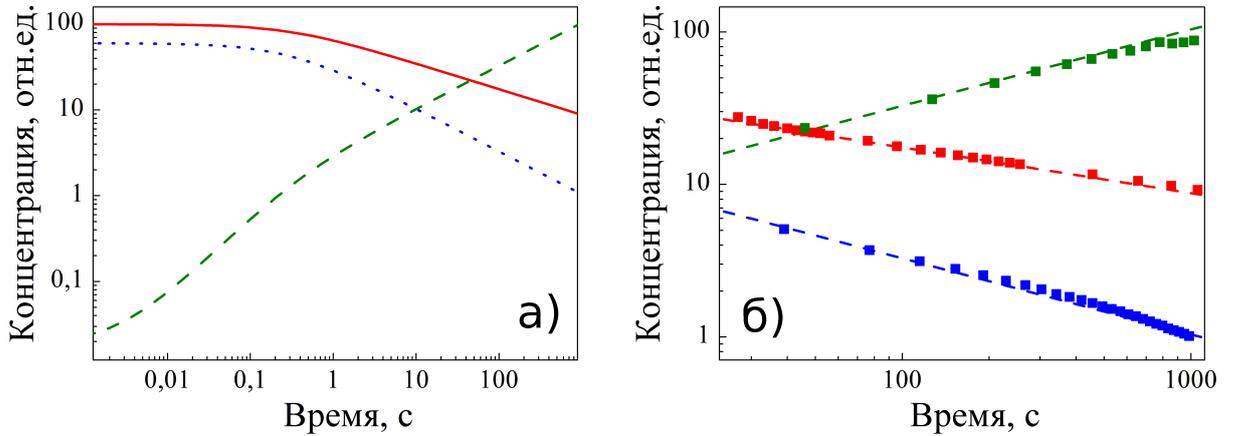


Рис. 3.36. а) Зависимости концентраций экситонов, N_{ex} (красная кривая), синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами, N_S (синяя кривая), и дефектов на поверхности нанокристаллов, N_d (зелёная кривая), от времени фотовозбуждения нанокристаллов, полученные с помощью численного решения системы нелинейных кинетических уравнений (3.34). б) Те же зависимости в более узком диапазоне времён: точками показаны экспериментальные значения, представленные выше в тексте диссертации.

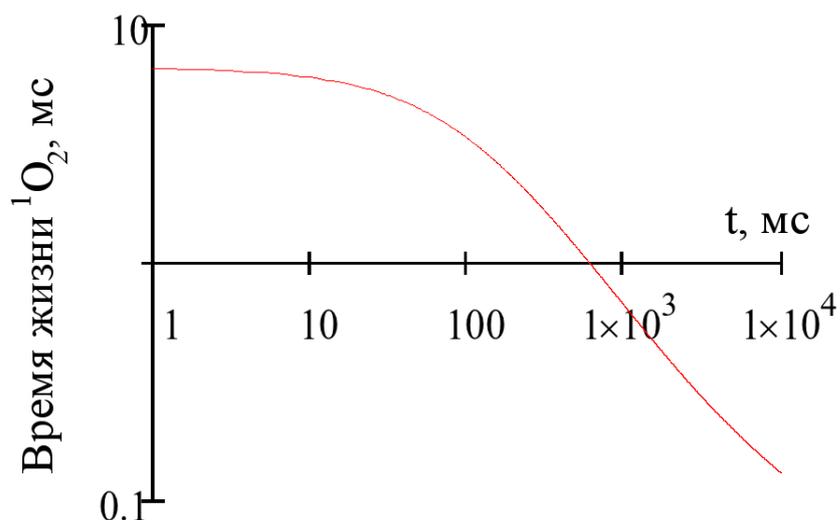


Рис. 3.37. Зависимость времени жизни синглетного кислорода, генерируемого кремниевыми нанокристаллами, от времени фотовозбуждения нанокристаллов — решение системы (3.34).

Нетрудно убедиться в том, что на временах более 1 с, решения близки к степенным, т.к. они имеют вид прямой в двойных логарифмических координатах. При этом, $N_d(t)$ подчиняется корневой зависимости с показателем степени, близким к 0.5, что наблюдалось в эксперименте по измерению ФЛ дефектов в процессе фотовозбуждения нанокристаллов в атмосфере кислорода (см. Рис. 3.32 на стр. 108). Показатель степени зависимости $N_{ex}(t)$ близок к -0.3, а показатель степени зависимости $N_{SO}(t)$ близок к -0.5, что также хорошо согласуется с экспериментом (см. Рис. 3.27 на стр. 101). На Рис. 3.36б экспериментальные данные в виде точек представлены одновременно с полученными теоретическими зависимостями. Хорошее согласие теории и эксперимента подтверждает корректность предложенной модели.

Рост концентрации дефектов приводит не только к уменьшению концентрации экситонов, но и к уменьшению времени жизни синглетного кис-

лорода: именно этим объясняется более быстрый спад зависимости $N_d(t)$ по сравнению с $N_{ex}(t)$.

Время жизни 1O_2 можно вычислить, опираясь на приведённые численные решения, по следующей формуле:

$$\tau_{SO}(t) = \frac{1}{\gamma + \xi N_d(t)}. \quad (3.36)$$

На Рис. 3.37 показана зависимость $\tau_{SO}(t)$, полученная с использованием формулы (3.36). В данном случае теория также неплохо описывает уменьшение τ_{SO} по гиперболическому закону, которое наблюдается в эксперименте (см. Рис. 3.28 на стр. 102).

Случай водных суспензий кремниевых нанокристаллов. Вышеописанную теорию можно также применить к водным суспензиям (в обычной или тяжёлой воде) наночастиц ПК. Теоретический подход в этом случае имеет определённые преимущества, т.к. экспериментально наблюдать люминесценцию 1O_2 в воде сложно из-за малых времён жизни 1O_2 в ней (~ 64 мкс — в тяжёлой воде, ~ 1 мкс — в обычной). Теория позволяет получить все упомянутые зависимости и в этом случае, но для этого необходимо изменить два параметра: время жизни 1O_2 ($\tau_{SO} = \gamma^{-1}$) и концентрацию кислорода, N_O , которая существенно меньше в воде, чем в газовой фазе при атмосферном давлении.

$$\begin{aligned} \gamma = 200 &\Rightarrow \tau_{SO} = 0.005 \text{ мс} \\ N_O &= 5 \cdot (10^{15} \text{ см}^{-3}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

На Рис. 3.38 показаны зависимости N_{ex} , N_{SO} и N_d от времени фотовозбуждения. Представленные зависимости также подчиняются степенному закону, начиная с некоторого t_l , в этом они сходны с результатами моделирования генерации 1O_2 в порошках ПК в атмосфере кислорода. Отличие

заключается в том, что величина t_l больше в водных суспензиях наночастиц, чем в порошках ПК. Это связано с изменением коэффициентов γ и N_O : уменьшение времени жизни 1O_2 приводит к уменьшению вероятности генерации дефекта, то же верно и для уменьшению концентрации O_2 .

Данный результат отражает более общую зависимость: чем меньше время жизни 1O_2 в системе, тем выше стабильность её свойств. Следовательно, в условиях эффективного тушения 1O_2 биомолекулами, когда τ_{SO} может составлять несколько наносекунд, большую часть энергии возбуждённые молекулы O_2 будут передавать им, а не нанокристаллам кремния. Иными словами, в условиях реального применения кремниевых нанокристаллов в качестве фотосенсибилизаторов в организме, их свойства будут более стабильными, из-за того что окисление клеточных структур будет происходить значительно быстрее, чем образование новых дефектов.

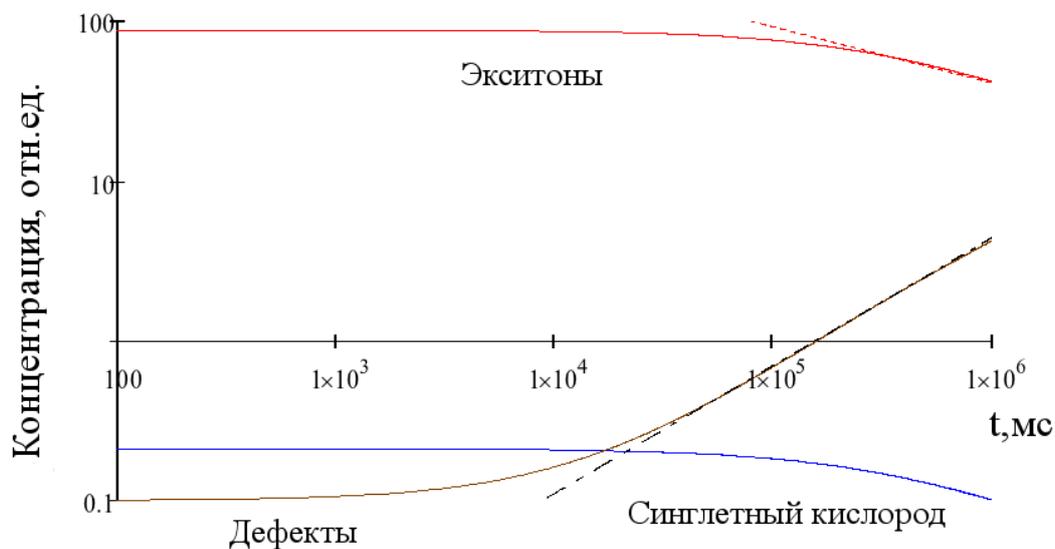


Рис. 3.38. Зависимости концентраций экситонов, N_{ex} (красная кривая), синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами, N_S (синяя кривая), и дефектов на поверхности нанокристаллов, N_d (коричневая кривая), от времени фотовозбуждения водных суспензий кремниевых нанокристаллов.

Кинетика деактивации синглетного кислорода в водных суспензиях. Вышеизложенный подход можно применить к моделированию кинетики деактивации 1O_2 , сенсibilизированного кремниевыми нанокристаллами в тяжёлой воде. Поскольку кинетики люминесценции возбуждаются короткими лазерными импульсами, в системе уравнений не будет слагаемого, которое соответствует генерации экситонов. При этом изменятся начальные условия для концентрации экситонов: для удобства примем её равной 100, хотя в общем случае она зависит от энергии лазерного импульса. Наконец, для успешной аппроксимации экспериментальных зависимостей необходимо учитывать дефекты другого типа: очевидно, что они должны генерироваться и взаимодействовать с молекулами кислорода на микросекундном временном масштабе, чтобы влиять на форму кинетики.

Ещё одна гипотеза, которая использовалась для решения задачи моделирования динамики изменения концентрации дефектов и 1O_2 в водных суспензиях, заключается в том, что темп генерации дефектов зависит от N_{ex} , а не от N_S . При этом дефекты влияют на деактивацию 1O_2 , но не являются центрами безызлучательной рекомбинации экситонов. С учётом высказанных соображений, система кинетических уравнений примет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{ex}}{dt} = -w_r N_{ex} - \alpha N_{ex} (N_O - N_S) \\ \frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex} (N_O - N_S) - \gamma N_S - \xi N_S N_d \\ \frac{dN_d}{dt} = \nu N_{ex} \\ N_{ex}(0) = N_{ex0}, N_O(0) = 0, N_d(0) = 0 \end{array} \right. \quad (3.38)$$

Коэффициенты имели следующие значения:

$$\begin{aligned}
w_r &= 10 \Rightarrow \tau_r = 0.1 \text{ мс} \\
\gamma &= 100 \\
\alpha &= 0.1 \\
\xi &= 10^5 \\
\mu &= 150 \\
N_{nc} &= 100 \cdot (10^{15} \text{ см}^{-3}) \\
N_O &= 50 \cdot (10^{15} \text{ см}^{-3}).
\end{aligned}
\tag{3.39}$$

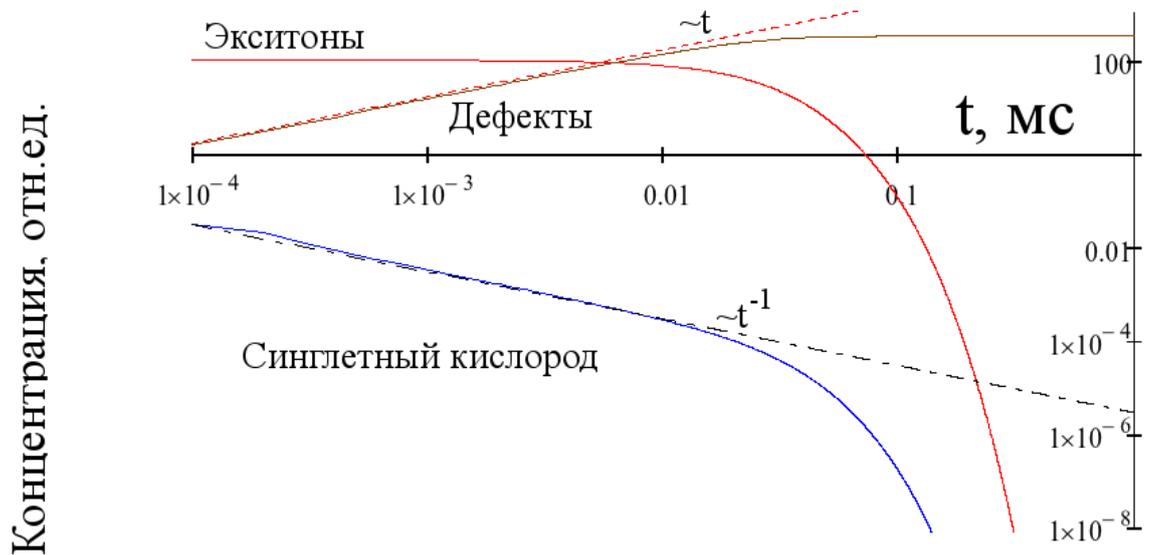


Рис. 3.39. Зависимости концентраций экситонов, N_{ex} (красная кривая), синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами, N_S (синяя кривая), и дефектов на поверхности нанокристаллов, N_d (коричневая кривая), от времени после поглощения лазерного импульса кремниевыми нанокристаллами.

Результаты моделирования представлены на Рис. 3.39. Зависимость $N_{ex}(t)$ близка к экспоненте: отклонения от экспоненты могут наблюдаться, если большая часть молекул кислорода находится в синглетном состоянии. При указанных в (3.39) параметрах это невозможно, т.к. скорость деактивации 1O_2 слишком высока. В данном случае полное время жизни 1O_2

определяется произведением $(\xi \cdot N_d)^{-1}$, следовательно за первые 10 мкс τ_{SO} уменьшается от десятков микросекунд до десятков или даже единиц наносекунд.

N_d зависит от времени линейно в диапазоне времени от 0 до 10 мкс. Линейный рост концентрации дефектов приводит к гиперболической зависимости $N_{SO}(t)$. Строго говоря, она также описывается гиперболой Беккереля (см. в уравнение (3.20) на стр. 96), с показателем β близким к 1.1. Таким образом, теоретические расчёты хорошо объясняют экспериментальные кинетики люминесценции 1O_2 в тяжёлой воде, которые также имеют вид гиперболы Беккереля (см. Рис. 3.25 на стр. 96).

При больших временах, $N_{SO}(t)$ имеет экспоненциальный характер, т.к. концентрация экситонов падает, следовательно $N_d(t)$ насыщается, полное время жизни 1O_2 перестаёт изменяться со временем, поэтому зависимость $N_{SO}(t)$ становится подобной $N_{ex}(t)$. Отметим, что дефекты, которые тушат люминесценцию 1O_2 являются короткоживущими, т.к. состояние системы полностью восстанавливается в промежутке между импульсами. Скорее всего, речь идёт о неглубоких центрах захвата носителей заряда, которые способны активно принимать энергию возбуждения молекул кислорода. Через непродолжительное время порядка нескольких миллисекунд происходит выброс захваченных носителей обратно в зону проводимости, либо их безызлучательная рекомбинация.

Выводы. Таким образом, система нелинейных кинетических уравнений (3.34) качественно описывает основные экспериментальные зависимости, представленные в данной диссертации. При этом модель относительно проста: основные предположения модели получены из общих соображений, в модели не учитываются сложные процессы диффузии, не учитывается дисперсия нанокристаллов по размерам, неупорядоченность пор в материале,

дисперсия по энергиям уровней дефектов и другие сложные факторы. Тем не менее, благодаря тому, что в описанных процессах участвует, как минимум, три типа объектов: это экситоны в нанокристаллах, молекулы кислорода и дефекты–центры безызлучательной рекомбинации на поверхности нанокристаллов, временные зависимости существенным образом отличаются от интуитивно понятных линейных и экспоненциальных функций.

Последующее развитие модели способно предсказать эффекты, которые не всегда легко проверить экспериментально: например, рассчитать поведение системы при низких концентрациях кислорода, когда люминесценцию 1O_2 не удаётся наблюдать; оценить влияние большой мощности накачки; можно моделировать воздействие импульсного излучения на систему, её поведение может оказаться совсем иным из-за нелинейности процессов рекомбинации неравновесных носителей заряда.

3.7. Применение нанокристаллов кремния как люминесцентных меток и фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода в живых системах *in vitro*

Как уже было упомянуто во введении, с практической точки зрения, наиболее интересны применения кремниевых нанокристаллов в биомедицине. Это связано с высокой биосовместимостью пористого кремния и его биodeградируемостью. При этом кремниевые нанокристаллы можно использовать в, так называемой, тераностике — одновременной диагностике и терапии заболевания. В данном случае диагностика связана с люминесцентными свойствами нанокристаллов: маркирование определённых клеток или областей ткани позволит их визуализировать в трёхмерном пространстве

оптическими методами. Терапия обусловлена фотосенсибилизационными свойствами кремниевых нанокристаллов — генерацией синглетного кислорода, который уничтожает нежелательные клетки и ткани.

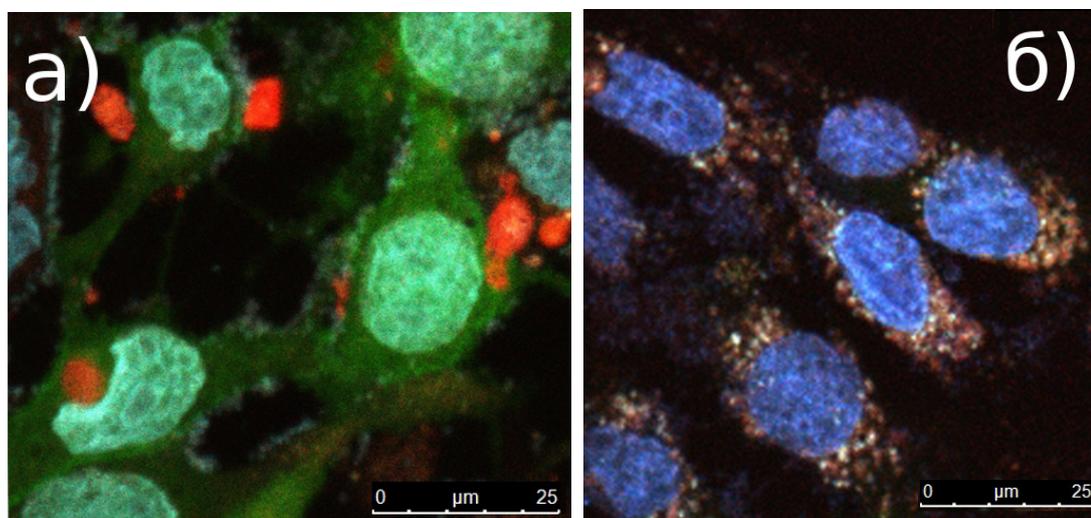


Рис. 3.40. Люминесцентные изображения клеток CF2Th (timoциты собаки) с большими агломератами (а) и малыми наночастицами кремния (б). Зелёный, синий и красный цвета соответствуют плазматическим мембранам, ядрам и кремниевым наночастицам.

Примеры использования кремниевых наночастиц для визуализации клеток показаны на Рис. 3.40а и Рис. 3.40б. Синим окрашены клеточные ядра, зелёным — плазматические мембраны, красный цвет связан с люминесценцией наночастиц кремния. На Рис. 3.40а показаны относительно большие агломераты кремниевых наночастиц, которые частично проникают внутрь клетки. Такие агломераты могут существенно влиять на жизнедеятельность клетки, вызывая деформацию не только плазматической мембраны, но и ядра. Поэтому для успешных применений желательно уменьшить размер агломератов, несмотря на то, что такие большие агломераты характеризуются высоким квантовым выходом ФЛ.

Пример взаимодействия более мелких частиц с клетками показан на Рис. 3.40б, из которого видно, что наночастицы равномерно окрашивают цитоплазму клетки, не проникая в ядро. Это доказывает факт проникнове-

ния наночастиц сквозь плазматическую мембрану. Подобные наночастицы можно использовать для диагностики онкологических заболеваний *in vivo*: например, если функционализировать их поверхность специальными антителами, то они будут накапливаться преимущественно в раковых клетках и злокачественных опухолях. Это позволит сделать оптическую томографию, определить локализацию опухоли. Оптическую томографию можно применять вместе с другими методиками, например, вместе с маммографией. Из клинической практики известно, что около 40% пациентов с раком груди покидают клинику без корректно поставленного диагноза [116]. Использование оптической томографии поможет существенно понизить этот процент.

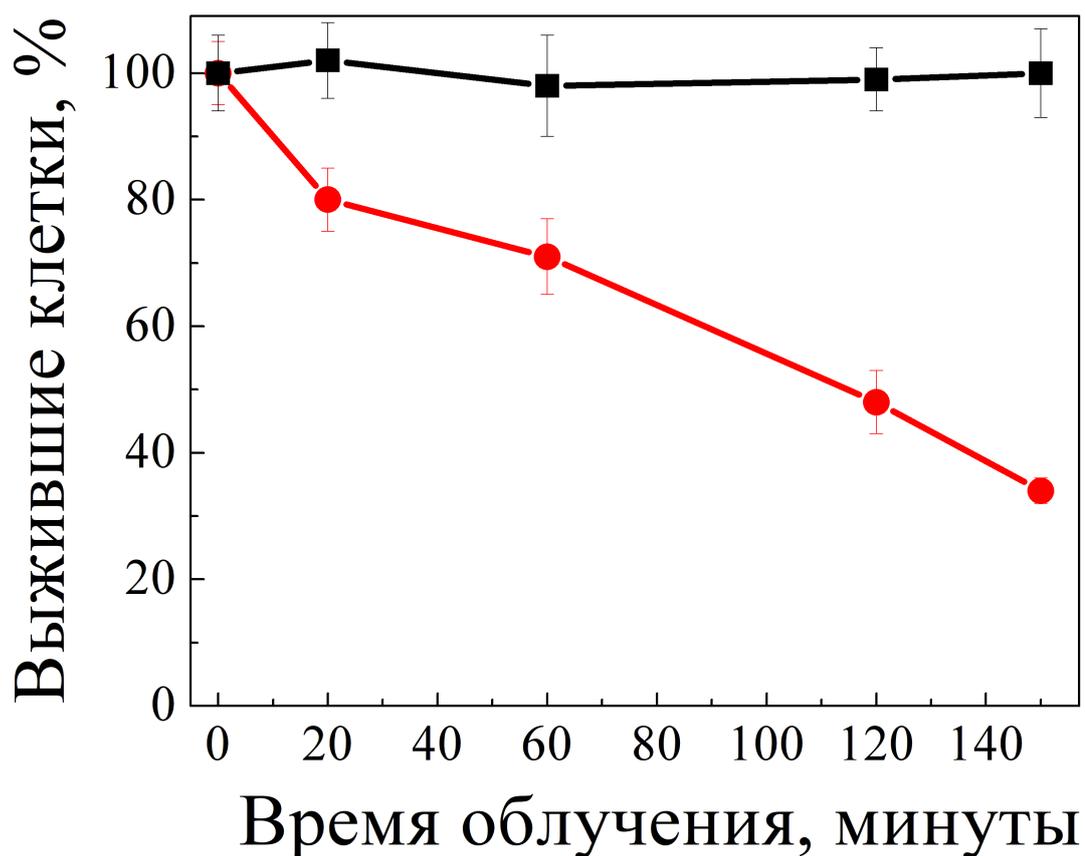


Рис. 3.41. Зависимость доли выживших клеток от времени облучения в присутствии наночастиц кремния (красная кривая) и в контрольной группе (чёрная кривая).

Не менее интересны с точки зрения медицины терапевтические применения кремниевых наночастиц. Они, в первую очередь, связаны с ФДТ, которая обусловлена высокой фототоксичностью фотосенсибилизатора и его низкой темновой токсичностью. Фотосенсибилизационные свойства кремниевых наночастиц были исследованы в экспериментах *in vitro*. Клетки в течение суток культивировались в среде, содержащей кремниевые нанокристаллы. Затем культуральная среда заменялась на свежую, после этого в чашке Петри оставались только наночастицы, которые находились внутри клетки, либо были связаны с плазматической мембраной клеток. Далее клетки освещались с помощью ртутной лампы с интенсивностью света ~ 1 мВт/см². По завершении освещения количество клеток подсчитывалось с помощью проточного цитофлуориметра.

На Рис. 3.41 показаны зависимости процента выживших клеток от времени освещения в среде, содержащей кремниевые нанокристаллы (красная кривая) и в среде без нанокристаллов (чёрная кривая). Уменьшение числа клеток в среде с наночастицами говорит об фотосенсибилизированной генерации ¹O₂, что можно использовать в терапии. В то же время не исключено, что определённую роль в ФДТ с использованием кремниевых наночастиц могут играть и другие активные формы кислорода.

Механизм фототоксического действия кремниевых наночастиц можно определить с помощью анализа фаз клеточного цикла. Соответствующие графики представлены на Рис. 3.42: на рисунке (а) показано распределение фаз в контрольной группе, а на рисунке (б) — распределение по фазам клеток, подверженных фотодинамическому воздействию наночастиц кремния. Около 55% клеток в контрольной группе обладают диплоидным набором хромосом, т.е. находятся в, так называемой, G1-фазе: об этом свидетельствует наличие пика вблизи 350 относительных единиц количества ДНК. 15% клеток находятся в G2M-фазе, т.е. обладают тетраплоидным набором

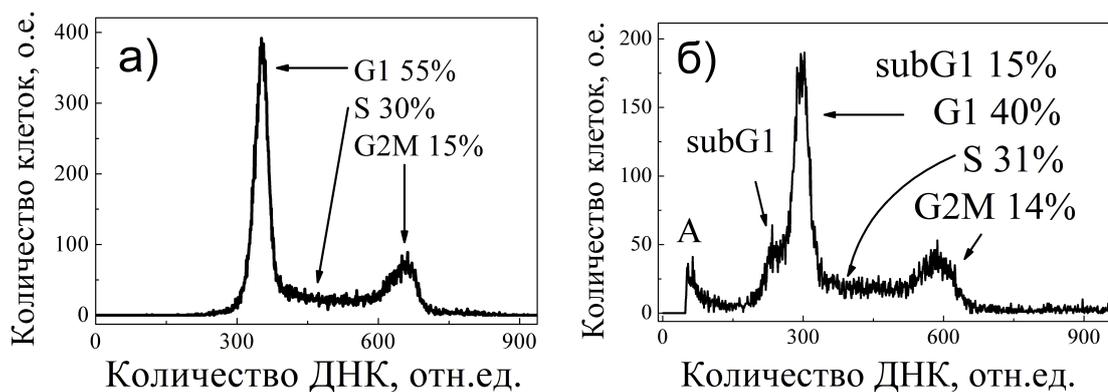


Рис. 3.42. Соотношение фаз клеточного цикла для контрольной группы (а) и для клеток после сеанса облучения в присутствии кремниевых наночастиц (б).

хромосом (удвоенным), следовательно в диаграмме фазового состава появляется пик, соответствующий вдвое большему количеству ДНК (≈ 700 отн.ед.) Оставшиеся 30% клеток находятся в промежуточном состоянии, S-фазе, т.е. в процессе плавного увеличения количества ДНК для того, чтобы сформировать тетраплоидный набор и приступить к стадии митоза — клеточного деления.

Облучение клеток в присутствии наночастиц кремния приводит к возникновению двух особенностей в диаграмме фаз клеточного цикла (см. Рис. 3.42б). Так называемая, субфаза subG1 — плечо в области меньших масс ДНК пика G1, говорит о наличии 15% клеток с уменьшенным количеством ДНК в ядре. Это свидетельствует о повреждении клеток, их смерти путём некроза или апоптоза, т.к. такого количества ДНК для нормального функционирования клеток недостаточно. Вторая особенность — апоптотический пик, отмеченный на диаграмме символом А, который связан с апоптотическими тельцами. Дело в том, что в процессе программируемой смерти (апоптоза) клетка разделяет свою оболочку на несколько маленьких частей, которые содержат плазматическую мембрану и небольшое количество ДНК. Такие образования нефункциональны, но их могут исполь-

зовать другие клетки, получая из телец необходимые химические соединения и используя их в своей жизнедеятельности.

Выводы. Таким образом, эксперименты *in vitro* показывают перспективность применения кремниевых наночастиц как для диагностики, так и для терапии онкологических заболеваний. Проникновение наночастиц в живые клетки и сохранение их эффективной ФЛ позволяет их использовать в качестве люминесцентных меток. Уничтожение клеток, содержащих кремниевые наночастицы, в результате облучения светом говорит о возможности применения кремниевых наночастиц в ФДТ. При этом распределение внутриклеточного ДНК указывает на то, что фотовозбуждённые кремниевые наночастицы приводят клетки к апоптозу.

Заключение

Таким образом, в результате проведённых в данной диссертационной работе исследований, можно сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что при фотовозбуждении порошков пористого кремния, содержащего кремниевые нанокристаллы с размерами 3–5 нм, в атмосфере кислорода при давлении 1 атм и комнатной температуре происходит фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода с квантовой эффективностью порядка 1%, при этом в начале фотовозбуждения с интенсивностью порядка 1 Вт/см² концентрация синглетного кислорода составляет порядка 10¹⁶ см⁻³, а время его жизни — порядка 10 мс.
2. Установлено, что при непрерывном фотовозбуждении порошков пористого кремния в атмосфере кислорода происходит рост интенсивности фотолюминесценции в спектральной области 0.9–1.0 эВ, подчиняющийся степенному закону с показателем степени меньше 1, а интенсивности люминесценции синглетного кислорода с энергией фотона 0.98 эВ и экситонной фотолюминесценции нанокристаллов кремния с энергией фотонов 1.2–2.4 эВ спадают по степенному закону с показателем степени также меньше 1. Наблюдаемые закономерности объясняются взаимодействием фотосенсибилизированного синглетного кислорода с нанокристаллами кремния, что приводит к деактивации молекул синглетного кислорода и генерации новых центров рекомбинации экситонов на поверхности нанокристаллов.
3. Обнаружено, что при импульсном фотовозбуждении наночастиц пористого кремния, диспергированных в тяжёлой воде, насыщенной молекулярным кислородом, происходит фотосенсибилизированная гене-

рация синглетного кислорода, концентрация которого спадает по степенному закону в диапазоне времён 0.5–20 мкс, что объясняется более высокой эффективностью тушения синглетного кислорода при взаимодействии с поверхностью нанокристаллов, чем при взаимодействии с молекулами D_2O .

4. Предложена феноменологическая модель фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов, которая основана на описании взаимодействия фотовозбуждённых нанокристаллов, молекулярного кислорода и дефектов на поверхности нанокристаллов при помощи системы кинетических уравнений. Расчёты в рамках предложенной модели объясняют наблюдаемые степенные зависимости от времени интенсивностей люминесценции синглетного кислорода (показатель степени -0.5), фотолюминесценции нанокристаллов кремния (показатель степени -0.3) и фотолюминесценции дефектов (показатель степени $+0.5$) в диапазоне времён $10 - 10^3$ секунд.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю — профессору В.Ю. Тимошенко за чуткое руководство и полезные дискуссии в процессе написания текста диссертации. Автор благодарен сотрудникам физического факультета Осминкиной Л.А., Константиновой Е.А., Харину А.Ю, Дёмину В.А, Белогорохову И., Рябчикову Ю.В. за помощь в проведении измерений, Куимовой М. за измерения люминесценции синглетного кислорода в тяжёлой воде (Королевский колледж Лондона), Гаршеву А. за измерения спектров рентгеновской диффракции (Факультет наук о материалах МГУ), Петрову Д. и Абрамчуку С.С. за электронные микрофотографии (НИИЯФ МГУ и НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского МГУ, соответственно), Соловьёву В.В. и Кудрявцеву А.А. за эксперименты *in vitro* (Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино). Хотелось бы поблагодарить профессоров кафедры общей физики и молекулярной электроники Плотникова Г.С. и Константинову Е.А., аспиранта кафедры Тамарова К.П. за внимательное прочтение всей диссертации и ценные замечания по тексту диссертации и ведущего инженера Базыленко Т.Ю. за помощь в подготовке автореферата. Также автор выражает благодарность заведующему кафедрой общей физики и молекулярной электроники профессору П.К. Кашкарову за возможность выполнения работы на кафедре и всему коллективу кафедры за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Литература

1. L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. № 10. P. 1046–1048.
2. А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля*. Физматлит. 2011. С. 648.
3. А.Д. Дурнев, А.С. Соломина, Н.О. Даугель-Дауге, А.К. Жанатаев, Е.Д. Шредер, Е.П. Немова, О.В. Шредер, В.А. Велигура, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, С.Б. Середенин. Исследование генотоксичности и репродуктивной токсичности нанокристаллов кремния // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2010. Т. 149. № 4. С. 445–449.
4. D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V. Yu. Timoshenko, M. Fujii. Resonant electronic energy transfer from excitons confined in silicon nanocrystals to oxygen molecules // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 137401.
5. D.E. Dolmans, D. Fukumura, R.K. Jain. Photodynamic therapy for cancer // Nat. Rev. Cancer. 2003. Vol. 3. № 5. P. 380–387.
6. А.Р. Sviridov, V.G. Andreev, Е.М. Ivanova, L.A. Osminkina, К.Р. Tamarov, V.Yu. Timoshenko. Porous silicon nanoparticles as sensitizers for ultrasonic hyperthermia // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. № 19. P. 193110.

7. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Optical properties of *Si* nanocrystals // *Phys. Status Solidi (B)*. 1999. Vol. 215. № 2. P. 871–932.
8. A. Zrenner, B. Frohlich, J. Brunner, G. Abstreiter. Time-resolved photoluminescence of pseudomorphic *SiGe* quantum wells // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 16608–16611.
9. L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Dutttagupta, M. Zacharias, P. M. Fauchet, J. P. McCaffrey, D. J. Lockwood. Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. № 1. P. 43–45.
10. L. Brus. *in: Light Emission in Silicon, Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, New York. 1996.
11. D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60% // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. № 23, 233116.
12. M. S. Hybertsen. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 1514–1517.
13. A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 4843–4856.
14. V.A. Kharchenko, M. Rosen. Auger relaxation processes in semiconductor nanocrystals and quantum wells // *J. Lumin.* 1996. Vol. 70. № 1–6. P. 158 – 169.

15. D.A.G. Bruggeman. Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials // Ann. Phys. 1935. Vol. 24. P. 636.
16. R.J. Elliot. Intensity of optical absorption by excitons // Phys. Rev. 1957. Vol. 106. P. 1384–1389.
17. S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized si nanocrystals in a weak confinement regime // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 16820–16825.
18. P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. Identification of radiative transitions in highly porous silicon // J. Physics: Condens. Matter. 1993. Vol. 5. № 7. P. L91.
19. J. Valenta, R. Juhasz, J. Linnros. Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. № 6. P. 1070–1072.
20. M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, S. K. Buratto. Luminescence of individual porous *Si* chromophores // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 5405–5408.
21. G. M. Credo, M. D. Mason, S. K. Buratto. External quantum efficiency of single porous silicon nanoparticles // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. № 14. P. 1978–1980.
22. J.-C. Merle, M. Capizzi, P. Fiorini, A. Frova. Uniaxially stressed silicon: Fine structure of the exciton and deformation potentials // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 17. P. 4821–4834.
23. T. Takagahara. Effects of dielectric confinement and electron-hole

- exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 4569–4584.
24. A. Franceschetti, A. Zunger. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 915–918.
 25. T. Dittrich, T. Bitzer, T. Rada, V.Yu. Timoshenko, J. Rappich. Non-radiative recombination at reconstructed *Si* surfaces // Solid-State Electron. 2002. Vol. 46. № 11. P. 1863 – 1872.
 26. P. M. Fauchet. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon // J. Lumin. 1996. Vol. 70. № 1–6. P. 294 – 309.
 27. P.M. Fauchet, E. Ettetgui, A. Raisanen, F. Seiferth L.J. Brillson, SK. Kurinec, Y. Gao, C. Peng, L. Tsybeskov. Comparative study of light-emitting porous silicon anodized with light assistance and in the dark // Mat. Res. Sot. Symp. Proc. 1993. Vol. 298. P. 271–276.
 28. G. Mauckner, J. Hamann, W. Rebitzer, T. Baier, K. Thonke, R. Sauer. Origin of the infrared band from porous silicon // Mat. Res. Sot. Symp. Proc. 1995. Vol. 358. P. 489–494.
 29. P.M. Fauchet, C. Peng, L. Tsybeskov et al. Prospects for light-emitting diodes made of porous silicon from the blue to beyond 1.5 μm // Adv. Photonics Mater. for Inf. Technol. 1994. Vol. 2144. P. 3450.
 30. R.S. Mulliken. Interpretation of the atmospheric oxygen bands; electronic levels of the oxygen molecule // Nat. 1928. Vol. 122. P. 505.
 31. W.H. Wollaston. Experiments on the chemical production and agency of electricity // Phil. Trans. 1801. Vol. 90. P. 427.

32. L. Fraunhofer // *Denkschriften der Munchner Akademie*. 1814.
33. J.M. Ellis, H.O. Kneser. Kombinationsbeziehungen im absorptionsspektrum des flussigen sauerstoffs // *Z. Physik*. 1933. Vol. 86. P. 583–591.
34. J. Kaplan. Active oxygen // *Nat.* 1947. Vol. 159. P. 673.
35. L. Mullet // *Compt. Rend.* 1927. Vol. 185. P. 352.
36. А.А. Красновский. Фотосенсибилизированная люминесценция синглетного кислорода в водных растворах // *Биофизика*. 1976. Т. 21. С. 748–749.
37. A. A. Krasnovsky. Photoluminescence of singlet oxygen in pigment solution // *Photochem. Photobiol.* 1979. Vol. 29. № 1. P. 29–36.
38. А.А. Красновский, К.В. Неверов. Сенсибилизированная люминесценция димеров синглетного молекулярного кислорода в растворах // *Биофизика*. 1988. Т. 23. С. 884–885.
39. А.А. Krasnovsky, K.V. Neverov. Photoinduced dimol luminescence of singlet molecular oxygen in solutions of photosensitizers // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 167. № 6. P. 591 – 596.
40. J.F. Noxon. Observation of the transition in O_2 // *Can. J. Phys.* 1961. Vol. 39. № 8. P. 1110–1119.
41. G. Herzberg. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Ivan Nostrand.
42. A.U. Khan. *Singlet O_2* . CRC Press. 1985. P. 39–79.

43. A. U. Khan, M. Kasha. Chemiluminescence arising from simultaneous transitions in pairs of singlet oxygen molecules // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. № 11. P. 3293–3300.
44. C. Long, D. R. Kearns. Selection rules for the intermolecular enhancement of spin forbidden transitions in molecular oxygen // The J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. № 10. P. 5729–5736.
45. В.И. Дианов-Клоков. Спектр поглощения кислорода при давлениях O_2 7-35 атм. // Опт.спектр. 1964. Т. 16. С. 406–409.
46. R. M. Badger, A. C. Wright, R. F. Whitlock. Absolute intensities of the discrete and continuous absorption bands of oxygen gas at 1.26 and 1.065 μ and the radiative lifetime of the $^1\Delta_g$ -state of oxygen // The J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. № 12. P. 4345–4350.
47. А.А. Красновский. Фотолюминесценция синглетного кислорода в растворах хлорофиллов и феофитинов // Биофизика. 1977. Т. 22. С. 927–928.
48. С.Ю. Егоров, А.А. Красновский мл. Импульсное лазерное возбуждение фотосенсибилизированной люминесценции кислорода: кинетика затухания в водных растворах // Биофизика. 1983. Т. 28. С. 497–498.
49. Х. Фут. *Свободные радикалы в биологии*. Мир. 1979. С. 96–150.
50. C.S. Foote. *Singlet oxygen*. Acad. Press, New York. 1979. P. 139–171.
51. C.S. Foote. *Biochemical and clinical aspects of oxygen*. Acad. Press. New York. 1979. P. 603–626.
52. N.I. Krinsky. *Oxygen radicals in chemistry and biology*. Walter de Gruyeter Co., Berlin. 1984. P. 453–464.

53. А.А. Красновский. *Молекулярные механизмы биологического действия оптического излучения*. Наука. 1988. С. 23–41.
54. J. Westermann, H. Nienhaus, W. Mönch. Oxidation stages of clean and *H*-terminated *Si*(001) surfaces at room temperature // *Surf. Sci.* 1994. Vol. 311. № 1–2. P. 101 – 106.
55. H. Bu, J.W. Rabalais. Structure analysis of O_2 and H_2O chemisorption on a *Si*{100} surface // *Surf. Sci.* 1994. Vol. 301. № 1–3. P. 285 – 294.
56. N. Cabrera, N. F. Mott. Theory of the oxidation of metals // *Reports on Prog. Phys.* 1949. Vol. 12. № 1. P. 163.
57. N. F. Mott. The theory of the formation of protective oxide films on metals. // *Trans. Faraday Soc.* 1947. Vol. 43. P. 429–434.
58. N. Mott. Mechanisms for the oxidation of silicon and the formation of charged defects // *Proc. Royal Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 1981. Vol. 376. № 1765. P. 207–215.
59. A. Stockhausen, T.U. Kampen, W. Mönch. Oxidation of clean and *H*-passivated *Si*(111) surfaces // *Appl. Surf. Sci.* 1992. Vol. 56–58, Part 2. № 0. P. 795 – 801.
60. E.G. Keim, L. Wolterbeek, A. Van Silfhout. Adsorption of atomic oxygen (N_2O) on a clean *Si*(100) surface and its influence on the surface state density; a comparison with O_2 // *Surf. Sci.* 1987. Vol. 180. № 2–3. P. 565 – 598.
61. D. Graf, M. Grundner, R. Schulz, L. Muhlhoff. Oxidation of *HF*-treated *Si* wafer surfaces in air // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. № 10. P. 5155–5161.

62. D. B. Mawhinney, J. A. Glass, J. T. Yates. *FTIR* study of the oxidation of porous silicon // *The J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. № 7. P. 1202–1206.
63. J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine. The room temperature oxidation of porous silicon // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 120. № 3–4. P. 191 – 198.
64. D. Kovalev, V. Yu. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, F. Koch. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. P. 068301.
65. Th. Dittrich, H. Flietner, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Influence of the oxidation process on the luminescence of *HF*-treated porous silicon // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 255. № 1–2. P. 149 – 151.
66. S.M. Naumenko T.V. Ostapchuk O.V. Rudenko V.B. Shevchenko O.V. Vakulenko M.S. Boltovets O.I. Dacenko, V.A. Makara. Evolution of the porous silicon sample properties in the atmospheric ambient // *J. Lumin.* 1999. Vol. 81. № 4. P. 263 – 270.
67. S. M. Prokes. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. № 25. P. 3244–3246.
68. Y. Fukuda, K. Furuya, N. Ishikawa, T. Saito. Aging behavior of photoluminescence in porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. № 11. P. 5718–5721.
69. E.A. Petrova, K.N. Bogoslovskaya, L.A. Balagurov, G.I. Kochoradze. Room temperature oxidation of porous silicon in air // *Mater. Sci. Eng. B*. 2000. Vol. 69–70. № 0. P. 152 – 156.

70. B. Huy, P.H. Binh, B.Q. Diep, P.V. Luong. Effect of ageing on the luminescence intensity and lifetime of porous silicon: roles of recombination centers // Phys. E: Low-dimensional Syst. Nanostructures. 2003. Vol. 17. P. 134 – 136.
71. T. Maruyama, S. Ohtani. Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. № 11. P. 1346–1348.
72. W. Theiss, M. Arntzen, S. Hilbrich, M. Wernke, R. Arens-Fischer, M. G. Bercher. From minutes to months: Ageing of porous silicon single layers and superlattices // Phys. Status Solidi (b). 1995. Vol. 190. № 1. P. 15–20.
73. L. Bychto, M. Balaguer, E. Pastor, V. Chirvony, E. Matveeva. Influence of preparation and storage conditions on photoluminescence of porous silicon powder with embedded *Si* nanocrystals // J. Nanoparticle Res. 2008. Vol. 10. P. 1241–1249.
74. T. Maruyama, S. Ohtani. Photoluminescence of porous silicon in air // J. The Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. № 11. P. 3704–3706.
75. D. Kovalev, E. Gross, J. Diener, V. Yu. Timoshenko, M. Fujii. Photodegradation of porous silicon induced by photogenerated singlet oxygen molecules // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. № 16. P. 3590–3592.
76. M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 197–200.
77. H. Kageshima, K. Shiraishi. Microscopic mechanism for $SiO_2 - Si$ interface passivation: $Si - O$ double bond formation // Surf. Sci. 1997. Vol. 380. № 1. P. 61 – 65.

78. Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. Visible photoluminescence from oxidized *Si* nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 4883–4886.
79. Y. Kanemitsu. Light emission from porous silicon and related materials // Phys. Reports. 1995. Vol. 263. № 1. P. 1 – 91.
80. Y. Kanemitsu, S. Okamoto. Photoluminescence from *Si – SiO₂* single quantum wells by selective excitation // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. P. R15561–R15564.
81. M. Kondo Y. Kanemitsu, K. Takeda. *Light Emission from Novel Silicon Materials*. Physical Society of Japan, Tokio. 1994.
82. H.J. von Bardeleben, M. Chamarro, A. Grosman, V. Morazzani, C. Ortega, J. Siejka, S. Rigo. *P_b*-defects and visible photoluminescence in porous silicon // J. Lumin. 1993. Vol. 57. № 1–6. P. 39 – 43.
83. H. J. von Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka. Defects in porous *p*-type *Si*: An electron-paramagnetic-resonance study // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 10899–10902.
84. A. Stirling, A. Pasquarello, J.-C. Charlier, R. Car. Dangling bond defects at *Si – SiO₂* interfaces: Atomic structure of the *P_{b1}* center // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 2773–2776.
85. A.A. Demkov, O.F. Sankey. Growth study and theoretical investigation of the ultrathin oxide *SiO₂ – Si* heterojunction // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. P. 2038–2041.

86. G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Theory of optical properties of polysilanes: Comparison with porous silicon // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. P. 7951–7959.
87. J. P. Campbell, P. M. Lenahan. Density of states of P_{b1} *Si/SiO₂* interface trap centers // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. № 11. P. 1945–1947.
88. I. Kitagawa, T. Maruizumi. New intrinsic pair defects in silicon dioxide interface // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 216. № 1–4. P. 264 – 269.
89. E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, J. Diener, F. Koch, V. Yu. Timoshenko, M. Fujii. Spectrally resolved electronic energy transfer from silicon nanocrystals to molecular oxygen mediated by direct electron exchange // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 115405.
90. Th. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz // *Annalen der Physik*. 1948. Vol. 437. № 1-2. P. 55–75.
91. D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids // *The J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. № 5. P. 836–850.
92. Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров. ЭПР-диагностика фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов кремния // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 85. С. 65–68.
93. В. Ю. Тимошенко, А. А. Кудрявцев, Л. А. Осминкина, А. С. Воронцов, Ю. В. Рябчиков, И. А. Белогорохов, Д. В. Ковалёв, П.К. Кашкаров. Кремниевые нанокристаллы как фотосенсибилизаторы активного кислорода для биомедицинских применений // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 83. № 9. С. 492–495.

94. L. Xiao, L. Gu, S.B. Howell, M.J. Sailor. Porous silicon nanoparticle photosensitizers for singlet oxygen and their phototoxicity against cancer cells // ACS Nano. 2011. Vol. 5. № 5. P. 3651–3659.
95. S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker. Generation of reactive oxygen species from porous silicon microparticles in cell culture medium // J. Biomedical Mater. Res. - Part A. 2010. Vol. 93. № 3. P. 1124–1131.
96. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. № 3. P. 909–965.
97. I. Umezu, H. Minami, H. Senoo, A. Sugimura. Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids // J. Physics: Conf. Ser. 2007. Vol. 59. № 1. P. 392–395.
98. P. Sherrer. In *Symposium on Radiographie and X-ray Diffraction Methods* P. 324 – 338.
99. H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley. 1974.
100. W. Theiβ. Optical properties of porous silicon // Surf. Sci. Reports. 1997. Vol. 29. № 3-4. P. 91–192.
101. L.T. Canham. Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques // Adv. Mater. 1995. Vol. 7. № 12. P. 1033–1037.
102. D. Kovalev, M. Fujii. Silicon nanocrystals: Photosensitizers for oxygen molecules // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. № 21. P. 2531–2544.

103. F. Trojánek, K. Neudert, M. Bittner, P. Malý. Picosecond photoluminescence and transient absorption in silicon nanocrystals // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 075365.
104. M. Mahdouani, R. Bourguiga, S. Jaziri, S. Gardelis, A.G. Nassiopoulou. Auger recombination in silicon nanocrystals embedded in SiO_2 wide band-gap lattice // Phys. Status Solidi (a). 2008. Vol. 205. № 11. P. 2630–2634.
105. F. Cichos, C. von Borczyskowski, M. Orrit. Power-law intermittency of single emitters // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 12. № 6. P. 272–284.
106. A.A Krasnovsky. Quantum yield of photosensitized luminescence and radiative lifetime of singlet $^1\Delta_g$ molecular oxygen in solutions // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 81. № 3. P. 443 – 445.
107. T.J. Marshall. The diffusion of gases through porous media // J. Soil Sci. 1959. Vol. 10. P. 79–82.
108. R. Kopelman. Rate processes on fractals: Theory, simulations, and experiments // J. Stat. Phys. 1986. Vol. 42. P. 185–200.
109. T. Nychporuk, V. Lysenko, D. Barbier. Fractal nature of porous silicon nanocrystallites // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 115402.
110. R. Verberk, A.M. Van Oijen, M. Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2002. Vol. 66. № 23. P. 2332021–2332024.
111. F. Cichos, J. Martin, C. Von Borczyskowski. Emission intermittency in silicon nanocrystals // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2004. Vol. 70. № 11. P. 115314–1–9.

112. A. Issac, C. Von Borczyskowski, F. Cichos. Erratum: Correlation between photoluminescence intermittency of *CdSe* quantum dots and self-trapped states in dielectric media. // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2005. Vol. 71. № 16. P. 161302.
113. P.B. Merkel, D.R. Kearns. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. an experimental and theoretical study of electronic-to-vibrational energy transfer // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. № 21. P. 7244–7253.
114. G. Mauckner, K. Thonke, R. Sauer. Dynamics of the degradation by photo-oxidation of porous silicon: *FTPL* and *FTIR* absorption study // J. Physics: Condens. Matter. 1993. Vol. 5. № 1. P. L9.
115. M. Fujii, D. Kovalev, B. Goller, S. Minobe, S. Hayashi, V. Yu. Timoshenko. Time-resolved photoluminescence studies of the energy transfer from excitons confined in *Si* nanocrystals to oxygen molecules // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 165321.
116. A. Poellinger, S. Burock, D. Grosenick, A. Hagen, L. Lüdemann, F. Diekmann, F. Engelken, R. Macdonald, H. Rinneberg, P.M. Schlag. Breast cancer: early- and late-fluorescence near-infrared imaging with indocyanine green—a preliminary study. // Radiol. 2011. Vol. 258. P. 409.