

На правах рукописи

Гонгальский Максим Брониславович

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета ФГБОУ ВПО Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико–математических наук, профессор
Тимошенко Виктор Юрьевич

Официальные оппоненты: **Тимашёв Сергей Фёдорович**
доктор физико–математических наук, профессор,
заведующий лабораторией мембранных процессов
НИФХИ им Л.Я. Карпова

Рябова Анастасия Владимировна
кандидат физико–математических наук,
научный сотрудник ИОФ им А.М. Прохорова РАН,

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО)**

Защита состоится 19 сентября 2014 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета *Д.501.002.05* при МГУ имени М. В. Ломоносова, расположенном по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы д. 1, стр. 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова по адресу: 119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27.

Автореферат размещён в сети интернет на официальном сайте ВАК Министерства образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru/> и факультета наук о материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова <http://www.fnm.msu.ru/>

Автореферат разослан 24 июня 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Ерёмина Е. А.

Общая характеристика работы

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 нанокри-

сталлами [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 мс 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 фотолю-

минесценции 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.

Личный вклад автора. В основу диссертации легли результаты исследований, проведённые автором в период 2008-2014 годов на кафедре общей физики и молекулярной электроники Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 147 страницах, содержит 65 рисунков. Список литературы содержит 116 ссылок. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка литературы.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по исследованию электронных свойств нанокристаллов кремния, молекул кислорода, а также процессов обмена энергией между ними. Рассмотрены физические свойства кремниевых нанокристаллов, в том числе квантовый размерный эффект ограничения носителей заряда в нанокристаллах [1]. Ограничение приводит к росту эффективной ширины запрещённой зоны и сдвигу спектров ФЛ в сторону больших энергий фотонов [7].

Проанализирован процесс окисления нанокристаллов кремния, как фактор, влияющий на их ФЛ свойства. Окисление сопровождается генерацией двойных связей $Si = O$ [8], оборванных связей кремния (P_b -центров) [9] и пероксидных групп [10]. Дефекты могут играть активную роль в процессах рекомбинации носителей заряда, способствуя как усилению, так и ослаблению интенсивности ФЛ. Далее в литературном обзоре подробно обсуждены механизмы передачи энергии от кремниевых нанокристаллов к адсорбированным молекулам кислорода. Показано, что перенос энергии протекает по механизму прямого электронного обмена Фёрстера–Декстера [4, 11]. Его результатом является аннигиляция экситонов в нанокристаллах кремния и генерация синглетного кислорода (1O_2).

В конце главы приведены выводы из литературного обзора и обозначены нерешённые проблемы, такие как: неполное исследование фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода кремниевыми нанокристаллами с помощью прямых методов регистрации синглетного кислорода; отсутствие данных по сравнению фотосенсибилизационных свойств нанокристаллов кремния и органических фотосенсибилизаторов, которые уже используются в методе ФДТ; отсутствие корректного сравнения фотосенсибилизационных свойств нанокристаллов кремния в порошках и водных суспензиях; не исследовано влияние дефектов в кремниевых нанокристаллах на квантовый выход ФЛ и генерации синглетного кислорода и их ФЛ свойства. Решению данных задач посвящена экспериментальная часть диссертации.

Вторая глава посвящена методике эксперимента. В ней описаны использованные методы получения и исследования кремниевых нанокристаллов: электрохимическое травление монокристаллов кремния в растворах на основе плавиковой кислоты, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), инфракрасная (ИК) спектроскопия, ФЛ спектроскопия, комбинационное рассеяние света, рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция азота, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и динамическое светорассеяние. Рассматривается экспериментальная фотолюминесцентная установка, с помощью которой производилось одновременное измерение спектров ФЛ экситонов и дефектов в кремниевых нанокристаллах и люминесценции фотосенсибилизированного синглетного кислорода. Все ФЛ эксперименты производились при

комнатной температуре. В главе также описана оригинальная методика автоматизированной обработки инфракрасных спектров люминесценции, которая позволила разделить люминесценцию синглетного кислорода и дефектов в кремниевых нанокристаллах.

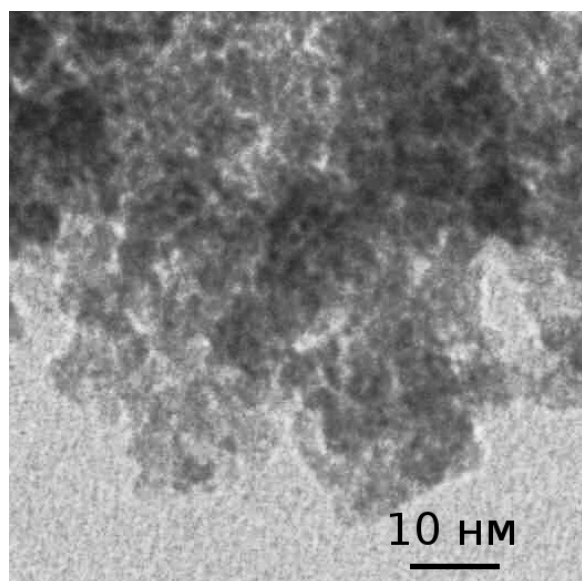


Рис. 1. Микрофотография (ПЭМ) пористого кремния.

Третья глава посвящена экспериментальным результатам и их обсуждению. Для удобства глава разделена на 7 разделов. В **разделе 3.1** подробно описаны структурные свойства образцов. Пример микрофотографии ПЭМ исследуемых образцов ПК приведён на Рис. 1. Из рисунка видно, что ПК представляет из себя совокупность нанокристаллов с характерными размерами менее 5 нм, поэтому на свойства образцов ключевым образом влиял квантовый размерный эффект. Исследование образцов методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света дали значения среднего размера нанокристаллов 3.5 и 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. Высокая пористость и удельная поверхность определили высокую чувствительность образцов к молекулярному окружению.

Инфракрасные спектры пропускания свидетельствуют о том, что значительная часть поверхности свежеприготовленных образцов гидрогенизирована, т.е. покрыта $Si - H$ связями [12]. Свежеприготовленные образцы были гидрофобными. В то же время, окисление образцов и связанное с ним возникновение $Si - O$ связей обуславливало их гидрофильные свойства. С помощью метода ЭПР была оценена концентрация парамагнитных дефектов — оборванных связей кремния на интерфейсе Si/SiO_2 , составившая значение $1 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Такая концентрация дефектов в свежеприготовленных образцах приводит к тому, что доля нанокристаллов с дефектами составляет всего 1-5%, поэтому используемые образцы можно рассматривать как относительно

низкодефектные. Динамическое светорассеяние позволило оценить минимальный размер наночастиц ПК в водных суспензиях, равный 60 нм.

В разделе 3.2 подробно рассматриваются механизмы тушения ФЛ нанокристаллов кремния, вызванного взаимодействием с адсорбированными молекулами кислорода. Первый механизм тушения — это генерация 1O_2 в результате передачи энергии от нанокристаллов. Этот процесс связан с физосорбцией молекул кислорода на поверхности нанокристаллов. Поскольку интенсивность ФЛ кремниевых нанокристаллов уменьшается в присутствии молекул O_2 из-за передачи части энергии последним, для величины эффективности передачи энергии к O_2 , можно использовать выражение:

$$\eta_E(\hbar\omega) \equiv \frac{I_{vac}(\hbar\omega) - I_{oxy}(\hbar\omega)}{I_{vac}(\hbar\omega)}, \quad (1)$$

где I_{oxy} — интенсивность ФЛ нанокристаллов в атмосфере кислорода, а I_{vac} — интенсивность ФЛ нанокристаллов в вакууме. В резонансном случае, когда энергии ФЛ нанокристаллов и перехода в молекуле кислорода совпадают, η_E достигает 75% при комнатной температуре и давлении кислорода 1 атм.

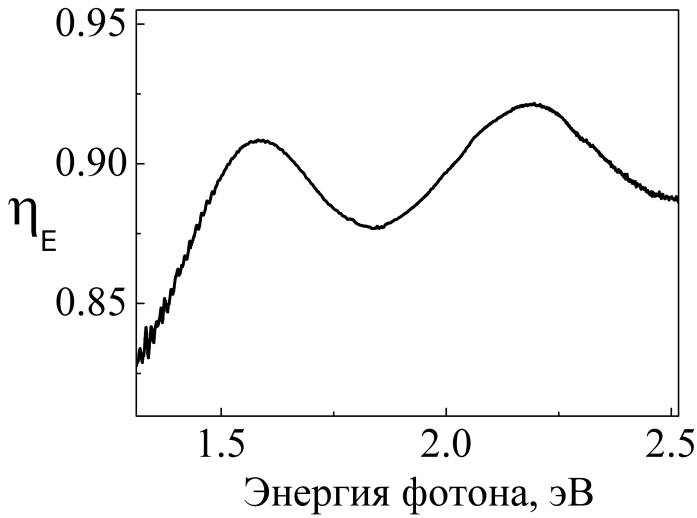


Рис. 2. Спектральная зависимость эффективности переноса энергии от экситонов в нанокристаллах молекулам O_2 .

области спектра (2.0–2.4 эВ), для которого тушение ФЛ было обратимо на временах порядка нескольких часов.

С помощью времяразрешённой спектроскопии в диссертации выполнено иссле-

Выполненный в диссертации детальный анализ спектров экситонной ФЛ нанокристаллов кремния в видимой области спектра (2.0–2.4 эВ) выявил наличие второго механизма тушения ФЛ. На Рис. 2 показана функция $\eta_E(\hbar\omega)$ в указанном диапазоне, рассчитанная из спектров ФЛ по формуле (1), которая имеет два пика, а именно: низкоэнергетичный пик, который связан с генерацией 1O_2 (максимум вблизи 1.63 эВ) и высокоэнергетичный пик в

дование высокоэнергетичного пика функции $\eta_E(\hbar\omega)$, на основе которого выдвинуто предположение о его связи с зарядением нанокристаллов при взаимодействии с молекулами кислорода. После возникновения экситона в нанокристалле, электрон захватывается дефектом, образованным молекулой кислорода, в то же время в нанокристалле остаётся локализованная дырка. Наличие нескомпенсированного положительного заряда в объёме полупроводника может приводить к интенсивной трёхчастичной Оже–рекомбинации экситонов с характерными временами меньше 1 нс [13], что обуславливает высокоэнергетичный пик тушения ФЛ с энергией фотонов 2.0–2.4 эВ.

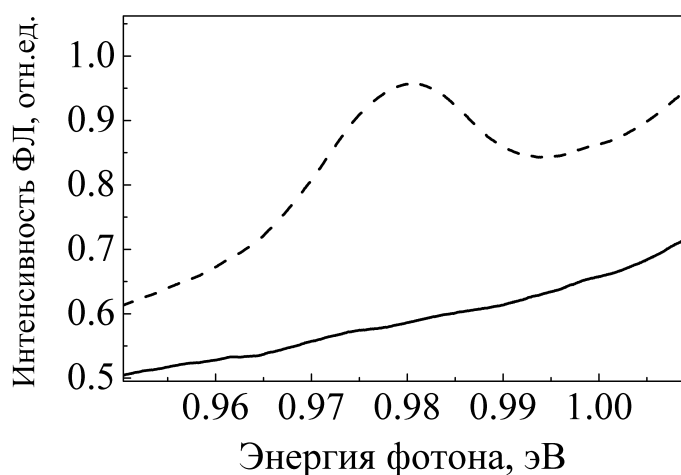


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов кремния в вакууме (сплошная кривая) и в атмосфере кислорода (пунктир) в инфракрасном диапазоне.

В разделе 3.3 исследована фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода с использованием ФЛ спектроскопии в инфракрасной области спектра с энергиями фотона 0.8 – 1.2 эВ. Именно в этом диапазоне лежат спектры ФЛ дефектов на поверхности кремниевых нанокристаллов и характерная линия люминесценции синглетного кислорода при излучательном переходе $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ с энергией 0.98 эВ (длиной волны — 1270 нм).

Эффективность данной линии крайне низка вследствие запрета перехода правилами отбора, однако применение высокочувствительной аппаратуры и больших времён накопления сигнала позволило не только впервые её зарегистрировать в газовой фазе при комнатной температуре, но и получить количественные характеристики процесса генерации синглетного кислорода.

На Рис. 3 показаны спектры ФЛ порошков кремниевых нанокристаллов в вакууме (сплошная кривая) и в атмосфере кислорода (пунктир) в инфракрасной области. Последний спектр представляет из себя суперпозицию относительно узкой линии (полуширина меньше 0.02 эВ), соответствующей люминесценции 1O_2 , и широкого пьедестала, вызванного люминесценцией дефектов в нанокристаллах кремния. Спектр, измеренный в вакууме, связан исключительно с ФЛ дефектов, поскольку молекулы

O_2 в этом случае отсутствуют.

Регистрация спектров люминесценции 1O_2 позволила сравнить нанокристаллы кремния со стандартными фотосенсибилизаторами на основе красителей, которые использовались в качестве эталонов с известными характеристиками, и оценить квантовый выход фотосенсибилизированной генерации 1O_2 , η_{SO} . На Рис. 4 показаны спектры ФЛ кремниевых нанокристаллов (сплошные кривые) и мезопорфирина-IX (пунктир), а также спектры люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного ими. Для оценки величины η_{SO} использовалась формула:

$$\eta_{SO} = \eta_{SO}^{MP} \cdot \frac{I_{SO} \cdot \eta_{PL} / I_{PL}}{I_{SO}^{MP} \cdot \eta_{PL}^{MP} / I_{PL}^{MP}}, \quad (2)$$

где $\eta_{SO}^{MP} = 0.8$ — квантовый выход генерации 1O_2 мезопорфирином; I_{SO} — интенсивность люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированной кремниевыми нанокристаллами; $\eta_{PL} = 0.05$ — квантовый выход ФЛ кремниевых нанокристаллов; I_{PL} — интегральная интенсивность ФЛ кремниевых нанокристаллов; I_{SO}^{MP} — интенсивность люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированной мезопорфирином; η_{PL}^{MP} — квантовый выход ФЛ мезопорфирина в отсутствии молекул кислорода, который полагается равным 1, а I_{PL}^{MP} — интенсивность ФЛ мезопорфирина. Из данных эксперимента по измерению спектров, представленных на Рис. 4, с использованием формулы (2) была рассчитана величина $\eta_{SO} = 1 - 1.5\%$. Полученное значение η_{SO} учитывает деактивацию 1O_2 в порах кремниевых наночастиц, т.е. показывает эффективность генерации молекул 1O_2 , которые могут оказать реальное воздействие на биологические структуры за пределами наночастиц.

Используя рассчитанное значение η_{SO} , можно оценить время жизни 1O_2 в ПК, τ_{SO} по формуле:

$$\tau_{SO} = \frac{I_{SO} \cdot \tau_{rad}}{\eta_{SO} \cdot I_{PL}}, \quad (3)$$

где τ_{rad} — излучательное время жизни 1O_2 . В газовой фазе $\tau_{rad} \approx 3800$ с [14]. Таким образом, подставляя все необходимые переменные в уравнение (3), получаем $\tau_{SO} \approx 15$ мс. В диссертации показано, что время τ_{SO} может укорачиваться при интенсивном фотовозбуждении за счёт роста концентрации дефектов, которые играют роль

центров деактивации 1O_2 в основное состояние. Однако по порядку величина τ_{SO} оставалась близка к 10 мс, что значительно больше, чем время жизни 1O_2 в биологических системах, которое составляет сотни наносекунд [15], поэтому в случае ПК деактивация молекул 1O_2 будет происходить главным образом за счёт взаимодействия с биологическими молекулами, следовательно взаимодействием с нанокристаллами кремния можно будет пренебречь.

Концентрация 1O_2 в порошках ПК, N_{SO} , была оценена с учётом диффузии молекул 1O_2 и времени их жизни τ_{SO} в условиях фотовозбуждения с интенсивностью, $I_{ex} \approx 1$ Вт/см². Поскольку длина диффузии молекул, l_d , оказалась существенно больше глубины поглощения излучения, выражение для N_{SO} имеет следующий вид:

$$N_{SO} = \frac{S_{SO}}{l_d} \approx \frac{\eta_{SO} \cdot I_{ex} \cdot \tau_{SO}}{\sqrt{D_0 \cdot p \cdot \tau_{SO}}} \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, \quad (4)$$

где S_{SO} — количество молекул 1O_2 на единицу облучаемой площади, D_0 — коэффициент диффузии 1O_2 в атмосфере кислорода, p — пористость образца.

Для биомедицинских применений кремниевых наночастиц, например в ФДТ, необходимо формирование водных суспензий на их основе, поэтому фотосенсибилизационные свойства нанокристаллов были также исследованы в жидких средах. Эффективность передачи энергии от экситонов в свежеприготовленных суспензиях нанокристаллов кремния с гидрофобной поверхностью составляла 0.3, при этом высокоэнергетичный пик тушения доминировал. В суспензиях на основе гидрофильных окисленных

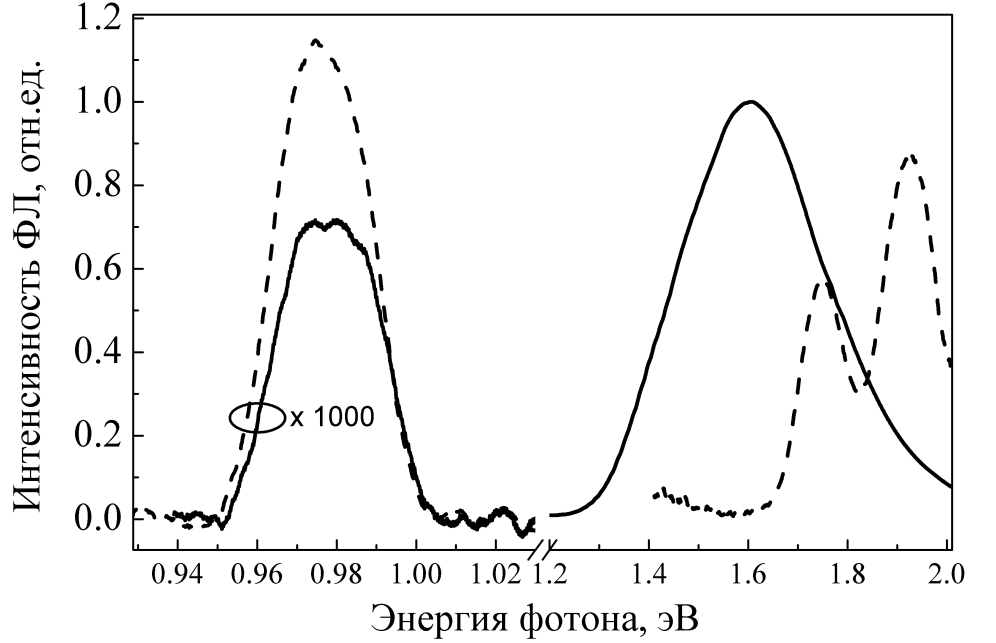


Рис. 4. Справа от разрыва оси: спектры фотолуминесценции порошков кремниевых нанокристаллов (сплошные кривые) и мезопорфирин-IX в тетрагидрометане (пунктир) в отсутствие молекул кислорода, слева от разрыва — спектры люминесценции сенсibilизированного ими синглетного кислорода в присутствии молекул кислорода.

наночастиц эффективность переноса была существенно ниже.

Для того, чтобы определить механизмы адсорбции молекул O_2 на поверхности суспензированных кремниевых наночастиц, была измерена зависимость η_E от парциального давления кислорода (Рис. 5). Из графиков видно, что адсорбция в порошках и суспензиях пористого кремния объясняется лэнгмюровским механизмом мономолекулярной адсорбции. Результаты аппроксимации показывают, что половина монослоя заполняется при давлении ≈ 50 Торр. Важно отметить, что люминесцентные методики дают возможность селективно измерять адсорбцию только тех молекул O_2 , которые влияют на ФЛ нанокристаллов, следовательно, способны получать энергию от фотовозбуждённых экситонов.

Факт фотосенсибилизированной генерации 1O_2 в водных суспензиях подтверждается как описанным выше косвенным методом, так и прямым методом измерения его люминесценции с энергией фотона 0.98 эВ (длина волны — 1270 нм). На Рис. 6 показана зависимость интенсивности люминесценции 1O_2 , сенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами в суспензии на основе тяжелой воды, от концентрации тушителя 1O_2 — азида натрия (NaN_3), который использовался для выявления вклада молекул 1O_2 в люминесцентный сигнал. На Рис. 6 также указан уровень интенсивности ФЛ дефектов с энергией фотона 1.05 эВ.

Выполненное в диссертации сравнение с эталонным фотосенсибилизатором позволило оценить квантовый выход генерации 1O_2 в водной суспензии нанокристаллов кремния как 1%, что согласуется с оценками, полученными для порошков ПК. Важно упомянуть, что для прямых измерений в качестве основы суспензии использовалась тяжёлая вода, т.к. в ней время жизни 1O_2 составляет 64 мкс, что значительно пре-

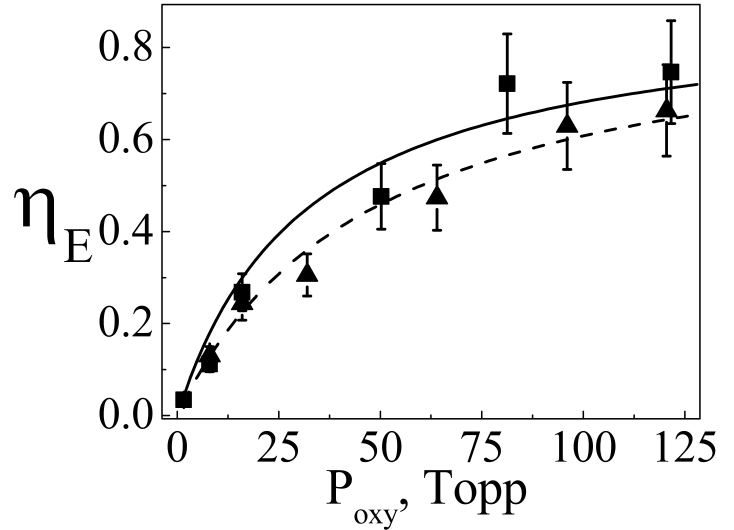


Рис. 5. Зависимость эффективности переноса энергии, η_E , в порошках (квадраты) и водных суспензиях (треугольники) кремниевых нанокристаллов от парциального давления кислорода P_{ox} и её аппроксимация в рамках модели мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (сплошная и пунктирная линии).

вышает аналогичный показатель для H_2O (~ 1 мкс) и, следовательно, обеспечивает бóльшую интенсивность люминесценции 1O_2 .

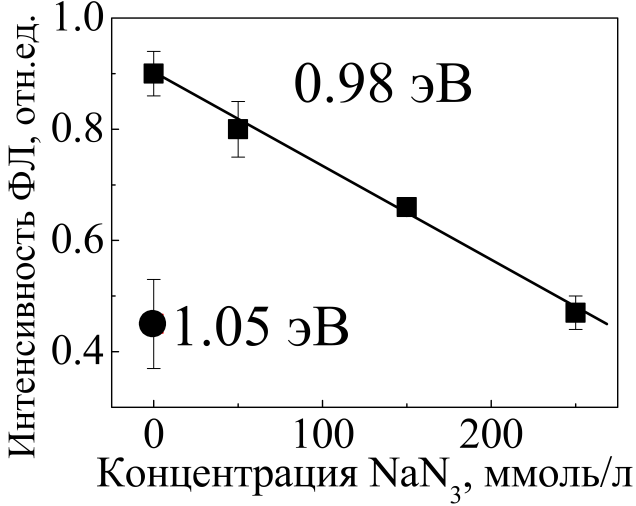


Рис. 6. Зависимость интенсивности фотолуминесценции 1O_2 с энергией фотона 0.98 эВ, фотосенсибилизированного кремнивыми нанокристаллами, диспергированными в D_2O , от концентрации NaN_3 . Круг — интенсивность фотолуминесценции с энергией фотона 1.05 эВ, заведомо не связанной с 1O_2 .

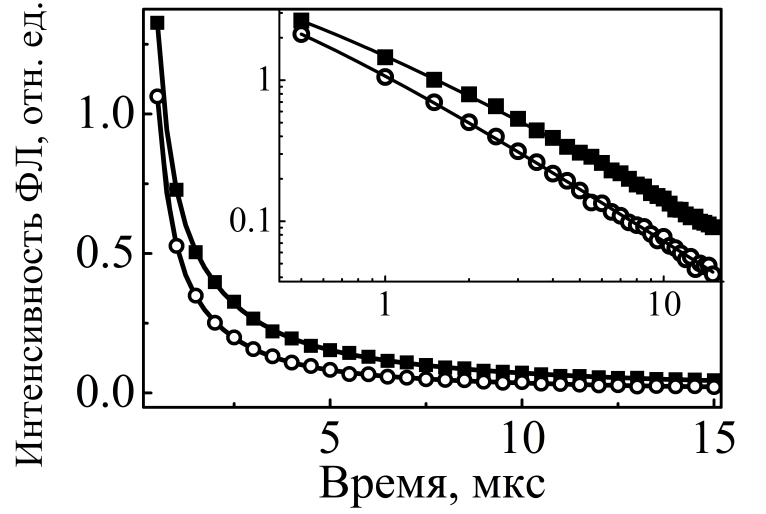


Рис. 7. Временные зависимости интенсивности люминесценции 1O_2 , фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами в D_2O , без тушителя (квадраты) и после добавления 0.1 моль/л NaN_3 (окружности). На вставке показаны те же кривые в двойном логарифмическом масштабе. Сплошные линии — результат аппроксимации функцией (5).

В работе также были исследованы временные зависимости интенсивности люминесценции 1O_2 в тяжёлой воде после возбуждения наносекундными лазерными импульсами (Рис. 7). Наблюдаемые зависимости (сплошные линии на графике) хорошо аппроксимировались так называемой гиперболой Беккереля:

$$I_{SO}(t) = \frac{I_0}{(1 + \frac{t}{t_0})^{\beta_\tau}}, \quad (5)$$

здесь I_0 — начальная интенсивность, t_0 и β_τ — параметры релаксации, которые оказались равны: $t_0 = 0.20 \pm 0.02$ мкс, $\beta_\tau = 1.08 \pm 0.01$ для суспензий нанокристаллов без добавления NaN_3 ; $t_0 = 0.19 \pm 0.02$ мкс, $\beta_\tau = 1.25 \pm 0.01$ для суспензий с добавлением 0.1 моль/л NaN_3 . Отсутствие экспоненциального закона изменения $I_{SO}(t)$ может быть объяснено безызлучательной деактивацией 1O_2 в $^1\Delta$ -состоянии при взаимодействии с поверхностью нанокристаллов кремния. Анализ, приведённый в диссертации, показывает, что в исследуемых образцах суспензий около 96% молекул 1O_2 деактивируется из-за взаимодействия с поверхностью нанокристаллов, а 4% — рекомбинируют

излучательно. Для улучшения фотосенсибилизационных свойств наночастиц кремния необходимо увеличение расстояния между нанокристаллами.

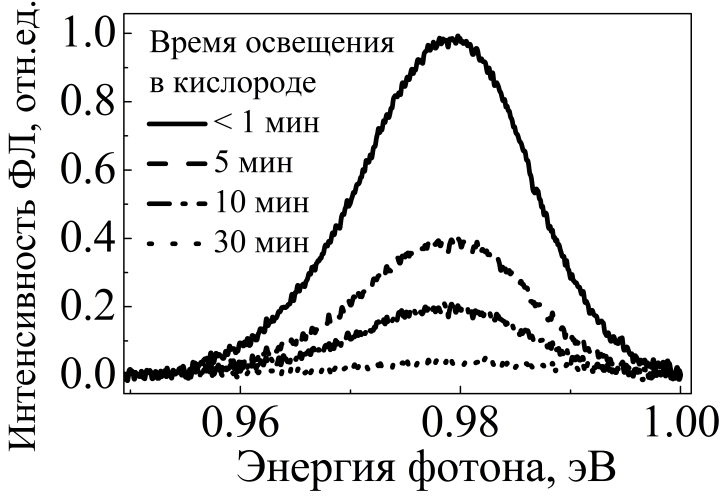


Рис. 8. Спектры люминесценции синглетного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами, после освещения различной длительности. Широкий пьедестал фотолюминесценции дефектов вычтен для наглядности. Образцы освещались в атмосфере кислорода ($P_{oxy} = 1$ атм) светом с $I_{ex} = 1$ Вт/см², $\hbar\omega = 2.3$ эВ.

Раздел 3.4 посвящён исследованию изменения ФЛ свойств порошков нанокристаллов кремния в процессе их непрерывного фотовозбуждения в присутствии молекул кислорода на шкале времён от единиц секунд до десятков минут. Установлено, что в процессе фотовозбуждения образцов в атмосфере кислорода с течением времени уменьшается интенсивность как экситонной ФЛ нанокристаллов, так и люминесценции фотосенсибилизированного ими 1O_2 . Последний эффект продемонстрирован на Рис. 8.

Для количественного исследования процессов тушения ФЛ нанокристаллов были измерены временные зависимости интенсивностей ФЛ экситонов в нанокристаллах кремния (квадраты на Рис. 9) и 1O_2 (треугольники). Установлено, что уменьшение интенсивности экситонной ФЛ, I_{PSi} , подчиняется степенному закону:

$$I_{PSi}(t, \hbar\omega) = \frac{a_{ex}}{(t + t_0)^{\beta_{ex}(\hbar\omega)}}, \quad (6)$$

где a_{ex} и t_0 — константы, а β_{ex} зависит от энергии фотона ($\beta_{ex} = 0.30 \pm 0.02$ для $\hbar\omega = 1.63$ эВ). Временную зависимость люминесценции 1O_2 , $I_{SO}(t)$, можно аппроксимировать с помощью следующего выражения:

$$I_{SO}(t) = \frac{a_{SO}}{(t + t_0)^{\beta_{SO}}}, \quad (7)$$

где $\beta_{SO} \approx 0.5$, а a_{SO} — константа.

Описываемый формулами (6) и (7) степенной закон с дробным показателем может быть объяснён неупорядоченной структурой исследуемых наночастиц, что приводит

к хаотичному расположению доноров и акцепторов энергии. Зависимость $I_{SO}(t)$ отклоняется от закона (6), что объясняется уменьшением времени жизни 1O_2 в процессе фотовозбуждения порошков ПК.

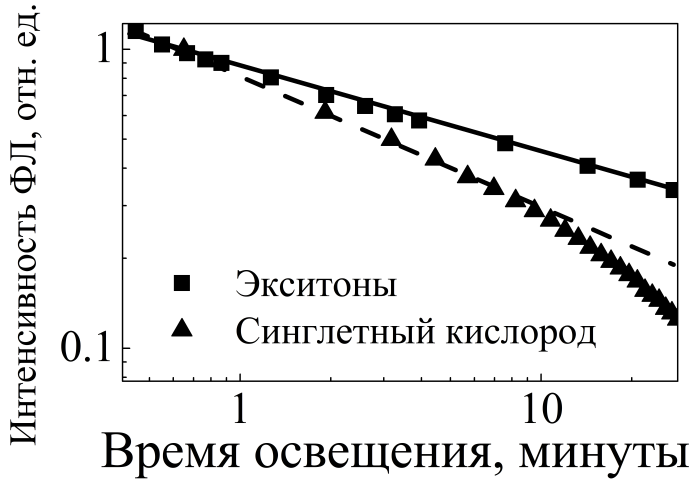


Рис. 9. Зависимости интегральной интенсивности экситонной ФЛ нанокристаллов кремния (квадраты) и люминесценции синглетного кислорода (треугольники) от времени фотовозбуждения. Сплошная линия — аппроксимация по степенному закону по формуле (6), $\beta_{ex} \approx 0.3$. Пунктирная линия — результат аппроксимации по формуле (7), $\beta_{SO} \approx 0.5$.

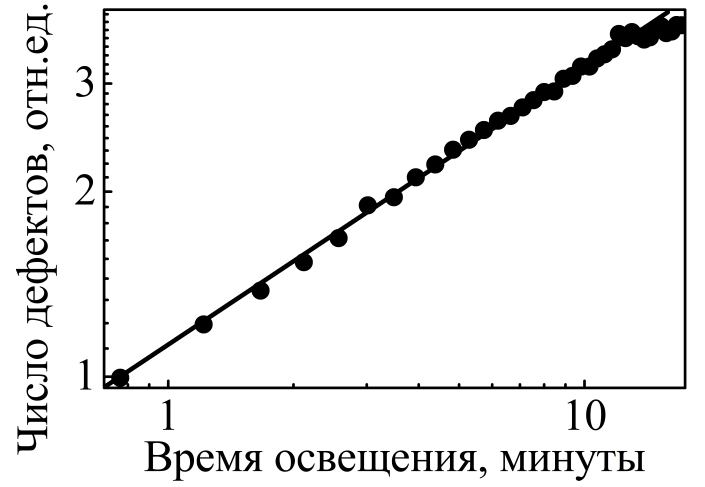


Рис. 10. Зависимость числа дефектов в кремниевых нанокристаллах от времени освещения в атмосфере кислорода. Точки — экспериментальные данные, прямая линия — результат аппроксимации степенной зависимостью с $\beta_d \approx 0.5$.

В разделе 3.5 исследовано влияние дефектов в нанокристаллах кремния на их фотолюминесцентные свойства и эффективность генерации синглетного кислорода. Показано, что уменьшение интенсивности экситонной ФЛ сопровождается ростом интенсивности инфракрасной полосы ФЛ дефектов (Рис. 10). Рост интенсивности также подчинялся степенному закону. Интенсивность ФЛ дефектов позволяет получить представление об их количестве. Возникающие в процессе фотовозбуждения новые дефекты, могут быть вызваны, например, образованием пероксидных связей $Si-O-O-Si$ [10].

Раздел 3.6 посвящён описанию авторской феноменологической модели фотосенсибилизированной генерации кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов.

В диссертации была предложена система кинетических уравнений для описания изменения концентрации экситонов, N_{ex} ; синглетного кислорода, N_S и дефектов, N_d . При этом учитывается, что N_{ex} может измениться за счёт фотовозбуждения, излучательной рекомбинации, генерации синглетного кислорода и генерации дефекта. N_S

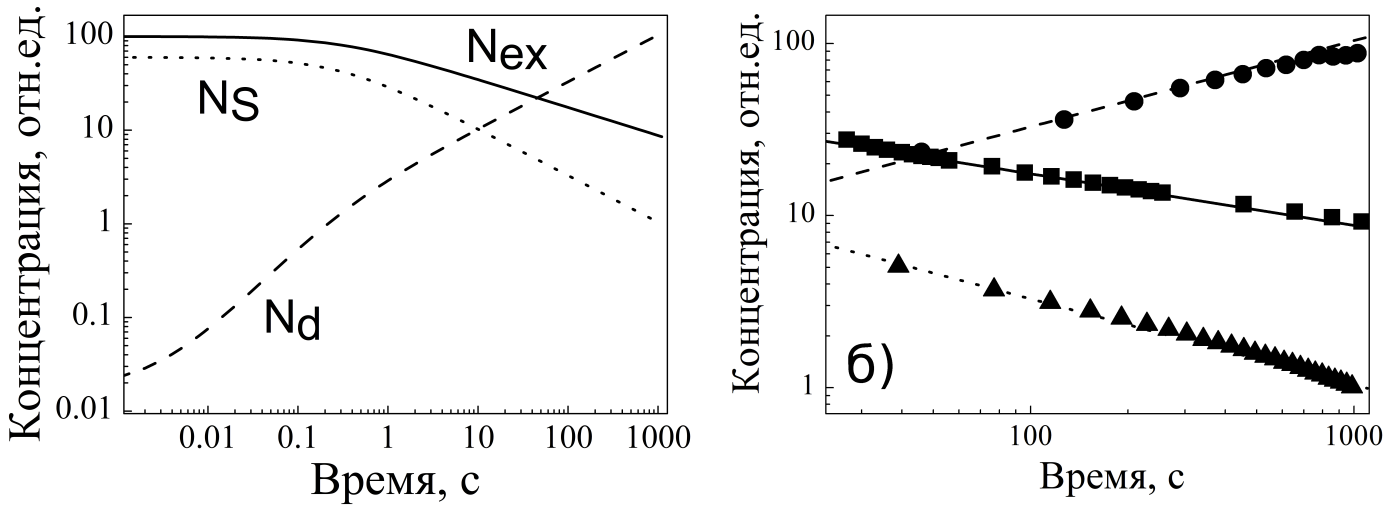


Рис. 11. а) Зависимости концентраций экситонов, N_{ex} (сплошная кривая); синглетного кислорода, генерируемого кремниевыми нанокристаллами, N_S (короткий пунктир); дефектов на поверхности нанокристаллов, N_d (длинный пунктир), от времени фотовозбуждения нанокристаллов, полученные с помощью численного решения системы (8). б) Те же зависимости вместе с экспериментальными значениями в более узком временном интервале: квадраты — экситоны, треугольники — синглетный кислород, круги — дефекты.

меняется за счёт генерации 1O_2 , его излучательной релаксации и безызлучательной деактивации на дефекте. N_d растёт за счёт образования дефектов при взаимодействии молекул 1O_2 с поверхностью нанокристаллов. Результирующая система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dN_{ex}}{dt} = g(N_{nc} - N_{ex}) - w_r N_{ex} - \alpha N_{ex}(N_O - N_S) - \beta N_{ex} N_d \\ \frac{dN_S}{dt} = \alpha N_{ex}(N_O - N_S) - \gamma N_S - \xi N_S N_d \\ \frac{dN_d}{dt} = \mu N_S \end{cases} \quad (8)$$

В системе (8) N_O — общая концентрация молекул O_2 ; 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), генерации новых дефектов (μ).

Полученное в диссертации численное решение системы свидетельствует о том, что концентрации N_{ex} , N_S , N_d , начиная с некоторого момента, подчиняются степенным зависимостям (Рис. 11). При этом для времени фотовозбуждения $10 - 10^3$ секунд

показатели степеней составили: $\beta_{ex} = -0.3$, $\beta_{SO} = -0.5$, $\beta_d = +0.5$, что в пределах погрешности совпадает с соответствующими экспериментальными значениями. Таким образом, предложенная модель взаимодействия трех подсистем: экситонов в нанокристаллах, молекул кислорода и дефектов, возникающих в нанокристаллах, позволяет хорошо объяснить полученные в диссертации экспериментальные данные.

В разделе 3.7 приведены результаты экспериментов *in vitro*, обосновывающие перспективность применений кремниевых нанокристаллов в биомедицине. Как показано в диссертации, нанокристаллы могут проникать в живые клетки, что фиксируется с помощью их ФЛ в красной области спектра. Это позволяет использовать нанокристаллы кремния в качестве люминесцентных меток для детектирования раковых опухолей в организме человека.

В этом же разделе диссертации продемонстрирована возможность использования нанокристаллов кремния в ФДТ. При освещении нанокристаллы играют роль сенсibilизаторов генерации синглетного кислорода, который уничтожает раковые клетки, благодаря своей высокой химической активности. Так, в диссертационной работе показано, что облучение клеточных культур в течение 2 часов видимым светом с интенсивностью 1 мВт/см^2 привело к уничтожению 50% клеток, в то время как в темновых условиях клетки полностью сохраняли свою жизнеспособность. Анализ количества внутриклеточного ДНК, полученный методом цитофлуорометрии, показал, что гибель клеток происходила преимущественно посредством апоптоза, т.е. путём их запрограммированного самоуничтожения.

Заключение и основные выводы

В заключении диссертационной работы сформулированы основные 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/см^2

концентрация синглетного кислорода составляет порядка 10^{16} 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 генерация 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.

Литература

- [1] L.T. Canham // 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 // 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 // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 137401.
- [5] D.E. Dolmans, D. Fukumura, R.K. Jain // Nat. Rev. Cancer. 2003. Vol. 3. № 5. P. 380–387.
- [6] A.P. Sviridov, V.G. Andreev, E.M. Ivanova, L.A. Osminkina, K.P. Tamarov, V.Yu. Timoshenko // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. № 19. P. 193110.
- [7] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch // Phys. Status Solidi (B). 1999. Vol. 215. № 2. P. 871–932.
- [8] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 197–200.
- [9] H.J. von Bardeleben, M. Chamarro, A. Grosman, V. Morazzani, C. Ortega, J. Siejka, S. Rigo // J. Lumin. 1993. Vol. 57. № 1–6. P. 39 – 43.
- [10] I. Kitagawa, T. Maruizumi // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 216. № 1–4. P. 264 – 269.
- [11] E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, J. Diener, F. Koch, V. Yu. Timoshenko, M. Fujii // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 115405.
- [12] W. Theiss, M. Arntzen, S. Hilbrich, M. Wernke, R. Arens-Fischer, M. G. Bercher // Phys. Status Solidi (b). 1995. Vol. 190. № 1. P. 15–20.
- [13] M. Mahdouani, R. Bourguiga, S. Jaziri, S. Gardelis, A.G. Nassiopoulou // Phys. Status Solidi (a). 2008. Vol. 205. № 11. P. 2630–2634.
- [14] A.A Krasnovsky // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 81. № 3. P. 443 – 445.
- [15] А.А. Красновский // Биофизика. 1976. Т. 21. С. 748–749.

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. **М.В. 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, **М.В. 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, **М.В. 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. **М.В. 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. **М.В. 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. **М.В. 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. **М.В. 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.

