МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Демин Вячеслав Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В АНСАМБЛЯХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Специальность 01.04.10
Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент Е.А. Константинова

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, в. н. с. А.Г. Казанский

кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории РНЦ «Курчатовский институт» Б.А. Аронзон

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Защита состоится «____» ноября 2008 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 35, конференц-зал Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» октября 2008 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.70
доктор физико-математических наук,
профессор Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы представленных исследований структур, содержащих кремниевые нанокристаллы (nc-Si), обусловлена присущими им уникальными по сравнению с объемным материалом физико-химическими свойствами, определяющими перспективность применения nc-Si в различных областях науки и техники.

Одним из наиболее простых и распространенных методов формирования nc-Si является электрохимическое травление пластин монокристаллического Si, в результате которого получается материал с необычными свойствами – пористый кремний (ПК). Данный материал, представляющий собой сеть пересекающихся кремниевых нитей переменного сечения, впервые был получен в 1956 г. группой ученых под руководством A. Uhlir. Огромная удельная поверхность ПК (до 1000 $м^2/г$) делает его хорошим модельным объектом для исследования фундаментальных закономерностей адсорбционных процессов, природы и свойств указанных точечных дефектов на поверхности nc-Si, обладающих в большинстве своем ненулевым спином (спиновые центры – СЦ), и, кроме того, открывает перспективу для новых практических приложений наноструктурированного кремния.

В 2002 году было обнаружено, что на развитой поверхности ПК происходит эффективная фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода ($^1O_2$, где верхний индекс обозначает мультиплетность 2S+1). Молекулы $^1O_2$ обладают исключительно высокой окислительной способностью и, как следствие, используются в качестве действующего агента в прогрессивных методах фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Отметим, что синглетный кислород представляет собой возбужденное состояние молекулярного кислорода, который в основном состоянии является триплетным ($^3O_2$). Прямой переход молекулярного кислорода из триплетного в синглетное состояние запрещен по спину в первом порядке теории возмущений. Ключевая идея непрямого процесса

передачи энергии состоит в том, что сначала специально отобранный фотосенсибилизатор (донор) поглощает оптическое излучение, а затем эта энергия в виде электронного возбуждения передается молекулам акцептора.

Образование молекул $^1O_2$ в слоях ПК происходит в результате передачи им энергии от триплетных экситонов, фотовозбужденных в nc-Si. Следует отметить, что ПК обладает рядом преимуществ перед традиционно используемыми органическими красителями. Во-первых, процесс его получения весьма прост и экономичен и может быть реализован в промышленных масштабах (методом химического травления). Во-вторых, после окончания процесса генерации $^1O_2$ nc-Si превращаются в наночастицы аморфного кварца, которые нетоксичны и выводятся из организма в процессе жизнедеятельности, тогда как молекулы органических красителей остаются фототоксичными до момента их полного естественного выведения из организма (от нескольких часов до нескольких дней).

К моменту начала настоящего исследования эффект генерации синглетного кислорода в ПК наблюдался лишь методом фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Не были выполнены измерения концентрации образующихся на поверхности nc-Si молекул $^1O_2$, что имеет первостепенное значение для возможных применений на практике. В литературе отсутствовала достоверная информация о процессах возбуждения / релаксации СЦ в слоях ПК при фотосенсибилизации молекулярного кислорода, что может дать ключ к пониманию механизмов взаимодействия дефектов в nc-Si с окружающими их молекулами кислорода. Кроме того, осталось невыясненным влияние размеров гранул ПК на эффективность фотосенсибилизации молекулярного кислорода на поверхности составляющих его nc-Si, в то время как наличие такой информации может играть ключевую роль для создания ультрадисперсных суспензий на основе ПК для применения в методах фотодинамической терапии рака.

Цель настоящей диссертационной работы – разработка метода диагностики фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в слоях пористого кремния с различным размером гранул.

Основные научные задачи работы:

1. Разработать диагностику процесса генерации синглетного кислорода в ансамблях nc-Si методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и определить его концентрацию. Изучить влияние давления кислорода и интенсивности возбуждающего оптического излучения на эффективность генерации молекул $^1O_2$.
2. Выявить микроскопические механизмы взаимодействия парамагнитных молекул $^3O_2$ с СЦ на поверхности nc-Si.
3. Определить спин-решеточные и спин-спиновые времена релаксации СЦ в слоях ПК с различной морфологией составляющих его nc-Si в вакууме и кислороде как в процессе, так и в отсутствие фотсенсибилизации молекулярного кислорода.
4. Исследовать влияние размеров гранул в порошках ПК на эффективность генерации синглетного кислорода.
5. Выполнить теоретический анализ процессов переноса энергии между nc-Si и оценить эффективность передачи энергии возбужденных nc-Si молекулам O_2 на их поверхности.

Для решения поставленных задач был применен комплекс **методов исследования**, включающих ЭПР в режимах непрерывного и импульсного СВЧ излучения, ФЛ спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), а также адсорбционную методику определения удельной поверхности в рамках модели БЭТ. Эксперименты по адсорбции молекул проводились на современном безмасляном вакуумном оборудовании.

Достоверность полученных результатов обеспечена набором взаимно-дополняющих экспериментальных методик, детальным рассмотрением физических явлений и процессов, лежащих в основе

исследуемого эффекта генерации синглетного кислорода в ансамблях связанных nc-Si. В значительной степени достоверность полученных результатов определяется хорошим согласием между экспериментальными данными и результатами расчетов.

Автор защищает:

1. Разработанную методику ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода в слоях микропористого кремния (микро-ПК) и определения его концентрации.
2. Новые данные о временах релаксации СЦ в слоях ПК. Впервые обнаруженный эффект их увеличения в процессе фотовозбуждения nc-Si в атмосфере кислорода, что связано с процессом генерации молекул $^1O_2$.
3. Вывод о магнитном диполь-дипольном характере взаимодействия молекул $^3O_2$ с СЦ на поверхности nc-Si.
4. Впервые обнаруженный методом ЭПР в миллиметровом диапазоне СВЧ излучения эффект уменьшения абсолютного числа молекул триплетного кислорода за счет перехода их части в синглетное состояние при фотовозбуждении nc-Si.
5. Новые экспериментальные данные о влиянии размеров гранул в порошках микро-ПК на эффективность фотосенсибилизации молекулярного кислорода в них и об увеличении указанной эффективности при ультрадисперсном измельчении образцов ПК.
6. Предложенную теоретическую модель ограничения миграции экситонов по сети nc-Si при измельчении пленок ПК, объясняющую рост интенсивности фотолюминесценции и эффективности генерации синглетного кислорода в ультрадисперсных порошках микро-ПК.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации:

1. Разработан метод ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода, основанный на изменении времен релаксации спинов – оборванных

связей кремния, и определена его концентрация в процессе фотосенсибилизации в ансамблях кремниевых нанокристаллов.

2. Впервые определены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации СЦ в слоях микро- и мезо-пористого кремния методом импульсного ЭПР. Зафиксировано увеличение времен релаксации СЦ в процессе генерации синглетного кислорода.
3. Обнаружен магнитный диполь-дипольный характер взаимодействия парамагнитных молекул триплетного кислорода со спиновыми центрами на поверхности кремниевых нанокристаллов.
4. Выполнено детектирование молекул триплетного кислорода на поверхности пористого кремния методом ЭПР спектроскопии. Обнаружено уменьшение их концентрации примерно на 30 % при фотовозбуждении нанокристаллов кремния, что свидетельствует о переходе части молекул $^3O_2$ в синглетное состояние.
5. Изучено влияние размеров гранул пористого кремния на процесс фотосенсибилизации молекулярного кислорода на поверхности составляющих его нанокристаллов методами ЭПР и ФЛ спектроскопии. Обнаружено увеличение эффективности генерации синглетного кислорода при ультрадисперсном измельчении исследуемых образцов.
6. Выполнен теоретический анализ процесса фотосенсибилизации молекулярного кислорода в ансамблях nc-Si и получена оценка эффективности генерации молекул $^1O_2$ в слоях ПК.

Научная и практическая ценность. Полученные в работе результаты характеризуют электронные и оптические свойства ансамблей nc-Si в зависимости от их размеров, морфологии и молекулярного окружения. В частности, интересной является модель ограничения экситонной миграции при ультрадисперсном измельчении пленок пористого кремния. Она описывает своего рода размерный эффект: при достаточном уменьшении размера гранулы ПК (кластера nc-Si) количество нанокристаллов на ее поверхности становится сравнимым с их числом в объеме, в результате чего

заметно изменяются оптические и другие свойства состоящего из таких гранул порошка ПК. В практическом плане особое значение имеют полученные новые результаты о генерации синглетного кислорода в слоях ПК, которые могут быть полезны при разработке биомедицинских препаратов на его основе для использования в прогрессивных нетоксичных методах фотодинамической терапии рака.

Личный вклад. Все исследуемые образцы были приготовлены автором диссертационной работы лично. Роль диссертанта в экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе процессов взаимодействия nc-Si друг с другом и с молекулами кислорода на их поверхности является определяющей.

Апробация результатов работы. Основные материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в работах [1-14] и докладывались на следующих конференциях: 6-th International Conference on Porous Semiconductors – Science and Technology (PSST-2008), Sa-Coma (Mallorca), Spain, 2008; 5-th International Conference on Porous Semiconductors – Science and Technology **(**PSST-2006), Sitges-Barcelona, Spain, 2006; 21-th International Conference «Amorphous and microcrystalline semiconductors», Lisbon, Portugal, 2005; Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies, Vichy, France, 2007; VIII Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2007», Екатеринбург, 2007; «Ломоносовские чтения-2008», Москва, 2008; «Ломоносов-2006», секция «Физика», Москва, 2006; «Ломоносов-2005», секция «Физика», Москва, 2005; VI Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2008.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы из 198 наименований. Общий объем работы составляет 164 страницы машинописного текста, включая 64 рисунка и 8 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности, приведены положения, выносимые на защиту, и представлен перечень конференций, в рамках которых происходила апробация работы.

В **первой главе** представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению структурных и оптических свойств ПК, а также исследованию ряда аспектов процесса передачи энергии фотовозбужденных нанокристаллов кремния молекулам O_2, адсорбированным на их поверхности, рассмотрены известные в литературе методы диагностики и контроля данного процесса. В **разделе 1.1** сконцентрировано внимание на свойствах молекулярного кислорода и способах его получения в синглетном состоянии. В **разделах 1.2 - 1.4** рассмотрены хорошо изученные вопросы, связанные с формированием, структурой, парамагнитными и оптическими свойствами ансамблей кремниевых нанокристаллов, которые, благодаря квантовому размерному эффекту, существенно отличаются от свойств объемного материала Si. В подразделе 1.3.2 отдельно рассмотрено интересное физическое явление спиновых эхо как метод определения времен парамагнитной релаксации возбужденных спинов. В **разделе 1.5** описаны некоторые изученные аспекты взаимодействия экситонов, локализованных в nc-Si, с молекулами O_2, находящимися вблизи nc-Si в газовой фазе или в жидкости. Продемонстрировано, что уникальные оптические свойства кремниевых нанокристаллов позволяют исследовать механизм передачи энергии молекулам кислорода с их переходом в синглетное состояние более детально, чем в случае традиционно используемых фотосенсибилизаторов (органических красителей). В конце главы (**раздел 1.6**) излагаются основные

проблемы на пути создания онкологических препаратов на основе ПК, сформулированы основные выводы из обзора литературы и поставлены актуальные физические задачи исследования в этом направлении.

Во **второй главе** приведены данные об используемых в работе образцах и описаны экспериментальные методы исследования поставленных задач.

Раздел 2.1 посвящен методике приготовления образцов. Кремниевые нанокристаллы в слоях ПК были сформированы методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния p-типа (легированных бором) в растворе на основе плавиковой кислоты HF (48%) с добавлением этилового спирта C_2H_5OH (98%) в отношении 1:1. Толщина образцов контролировалась с помощью оптического микроскопа и составляла во всех случаях ~50 мкм. Пористость полученных образцов определялась гравиметрическим методом. Основным объектом исследования являлись образцы микро-ПК (удельное сопротивление подложки от 1 до 20 Ом·см) с размером nc-Si от 1 до 5 нм, в которых наблюдалась генерация $^1O_2$. Для изучения влияния размера гранул микро-ПК на эффективность фотосенсибилизации молекулярного кислорода использовались порошки двух типов – низкодисперсные (НД) и ультрадисперсные (УД). Для проверки правильности полученных результатов использовались также образцы мезопористого кремния (мезо-ПК, удельное сопротивление подложки от 0,01 до 0,02 Ом·см) с характерными размерами nc-Si от 10 до 50 нм, в которых генерация $^1O_2$ не имела места. В таблице 1 представлен перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и используемые в работе обозначения образцов ПК.

В **разделе 2.2** описывается методика исследований методом ЭПР. Измерения проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS 580 (рабочая частота 9.5 ГГц - X-диапазон, чувствительность $5\cdot10^{10}$ спин/Гс; частота 35 ГГц - Q-диапазон, чувствительность $5\cdot10^{9}$ спин/Гс). Данная модель спектрометра позволяет измерять времена релаксации СЦ в режиме

спиновых эхо с временным разрешением ~1 нс. В этом же разделе описан метод определения параметров экспериментальных спектров ЭПР.

Таблица 1 Перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и обозначения образцов ПК.

Тип c-Si	**Ориентация поверхности**	**Удельное сопротивление, Ом·см**	**Плотность тока травления, мА/см^2**	**Пористость ПК, %**	**Латеральный размер гранул в порошках ПК, мкм)**	**Образец**
p	(100)	1…10	55	70	~500	НД ПК I
					0.01 – 5	УД ПК I
			70	85	~10^3	НД ПК II
					0.01 – 5	УД ПК II
		10…20	50	65	~500	ПК III
		0.01…0.02	50	55	~500	ПК IV
	(110)	0.01…0.02	50	60	~500	ПК V

Образцы ПК I – III являются микропористыми, в то время как ПК IV и ПК V – мезопористыми.

Раздел 2.3 содержит описание методики измерения фотолюминесценции и других дополнительных экспериментальных методов, используемых в работе. В качестве источника возбуждения ФЛ применялся азотный лазер с энергией квантов E_{exc}= 3.7 эВ (λ = 337 нм), длительностью импульса 10 нс и частотой следования, задаваемой генератором Г5-54 (максимальное значение ν = 100 Гц).

Третья глава посвящена изложению основ ЭПР-диагностики фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов кремния.

В **разделе 3.1** изучаются важные для дальнейшего исследования аспекты зависимости концентрации СЦ от степени естественного и

фотостимулированного окисления образцов ПК. Установлено, что увеличение концентрации СЦ (P_b-центров – оборванных связей кремния на интерфейсе Si / SiO_2) во время фотостимулированного окисления приводит к заметному уменьшению времен спада ФЛ образцов ПК в результате роста вклада безызлучательного канала рекомбинации экситонов в ансамблях nc-Si, несмотря на малую долю (<2%) образующихся точечных дефектов относительно общего количества люминесцирующих nc-Si. Высказана гипотеза, согласно которой данный факт может быть объяснен наличием переноса энергии оптического возбуждения между нанокристаллами в слоях ПК, например, посредством миграции экситонов по сети пересекающихся цепочек nc-Si.

В **разделе 3.2** изучаются особенности взаимодействия СЦ на поверхности нанокристаллов кремния с их молекулярным окружением и падающим на образец микроволновым излучением.

На рисунке 1 а представлены спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере кислорода и в вакууме при большой мощности падающего на образец микроволнового излучения (P_{mw} = 200 мВт). При P_{mw} = 200 мВт поглощение СВЧ энергии P_b-центрами в вакууме происходит в режиме насыщения микроволновым излучением. Молекулы $^3O_2$, обладая спиновым магнитным моментом, могут эффективно диссипировать энергию возбужденных СЦ, обуславливая их быструю релаксацию в основное состояние. В результате, процесс поглощения СВЧ энергии при напуске кислорода, как видно из рисунка 1 а, происходит интенсивнее: амплитуда сигнала ЭПР ПК в кислороде на полтора порядка больше, чем в вакууме. Тот же эффект снятия насыщения в атмосфере O_2 имеет место для мезо-ПК.

При малой мощности падающего на образец СВЧ излучения (рисунок 1 б, P_{mw} = 0.64 мВт) эффект насыщения отсутствует. Действительно, в этом случае скорость резонансного возбуждения P_b-центра меньше скорости его релаксации в основное состояние даже при «медленном» электрон-фононном механизме релаксации, доминирующем в вакууме.

Таким образом, при малых значениях микроволновой мощности не происходит заметного изменения амплитуды сигнала ЭПР ПК при откачке / напуске кислорода (рисунок 1 б).

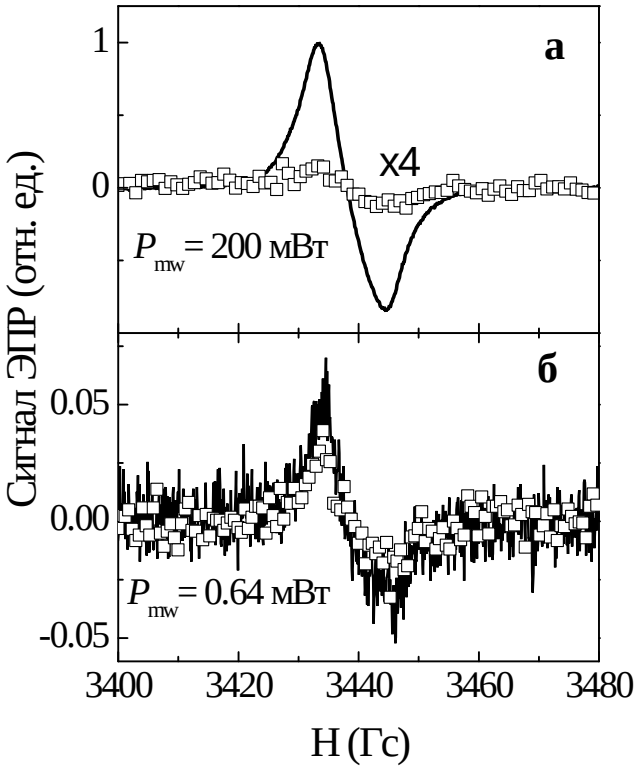

Рис. 1 Спектры ЭПР микро-ПК в кислороде (p = 1 бар) в темновых условиях (сплошная линия) и в вакууме (p = 10^{-4} мбар, квадраты). Мощность СВЧ излучения 200 мВт (а) и 0,64 мВт (б).

При освещении слоев микро-ПК источником излучения с энергией кванта, равной или превышающей энергию запрещенной зоны нанокристаллов кремния, образующих образец, происходит образование экситонов с энергией связи, значительно превышающей тепловую энергию kT. Часть экситонов с энергией аннигиляции вблизи 1,63 эВ (± энергия целого числа поперечных оптических фононов по ~63 мЭв в точке Δ зоны Бриллюэна) рекомбинирует с резонансной передачей энергии молекулам $^3O_2$ посредством прямого электронного обмена, в результате чего они переходят

в синглетное состояние. Таким образом, концентрация молекул $^3O_2$ уменьшается, и процесс диполь-дипольной релаксации СЦ происходит менее эффективно (увеличиваются характерные времена релаксации P_b-центров). Вследствие этого происходит насыщение поглощения P_b-центрами СВЧ мощности, и амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рисунок 2).

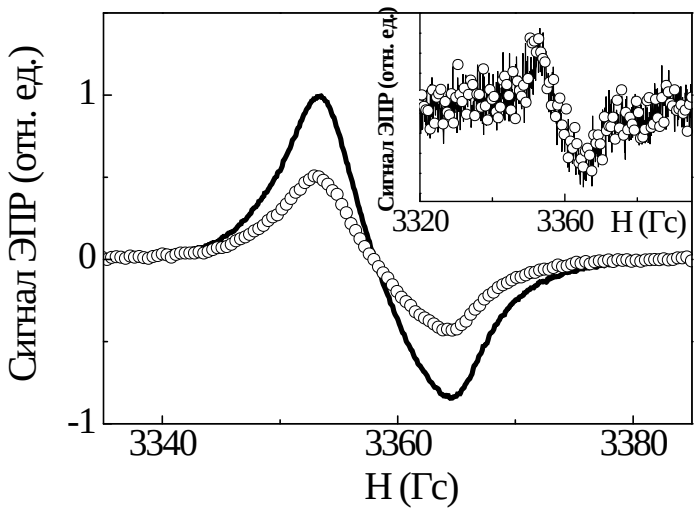

Рис. 2 Спектры ЭПР микро-ПК в атмосферах кислорода и азота (вставка) без освещения (сплошная линия) и при освещении (кружки). Интенсивность освещения образцов составляла 650 мВт/см^2; P_{mw} = 200 мВт. Измерения выполнены при давлении 1 бар.

В атмосфере азота, молекулы которого диамагнитны как в отсутствие, так и при наличии освещения, спектры ЭПР для микро-ПК не зависят от наличия подсветки (вставка к рисунку 1).

Спектры ЭПР для мезо-ПК в кислороде, полученные без освещения и при его наличии, полностью совпадали при любых величинах P_{mw}, что указывает на отсутствие генерации синглетного кислорода в этом материале и подтверждает определяющую роль экситонов в процессе передачи энергии молекулам кислорода.

Далее в этом же разделе изучается влияние величины СВЧ мощности на амплитуду сигнала ЭПР микро-ПК в различных условиях, для чего

проводится анализ кривых насыщения, то есть зависимостей амплитуды сигнала ЭПР от корня из мощности СВЧ излучения $I_{\mathrm{EPR}}(\sqrt{P_{\mathrm{mw}}})$ (рисунок 3).

Кривые насыщения для микро-ПК в вакууме и в кислороде без подсветки были аппроксимированы зависимостью, полученной в данной диссертационной работе на основании теории Блоха с учетом особенностей системы регистрации СВЧ излучения:

$$I_{\mathrm{EPR}} = \frac{a\sqrt{P_{\mathrm{mw}}}}{\left(1 + bP_{\mathrm{mw}}\right)^{3/2}}, \qquad (1)$$

где подгоночные параметры *a* и *b* определяют положение максимума на кривой $I_{\mathrm{EPR}}(\sqrt{P_{\mathrm{mw}}})$. Аппроксимация зависимости $I_{\mathrm{EPR}}(\sqrt{P_{\mathrm{mw}}})$ образцов ПК в кислороде при освещении осуществлялась суммой кривых насыщения для ПК в кислородной среде в темноте и в вакууме (рисунок 3): $I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{light}} = \alpha \cdot I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{vac}} + \beta \cdot I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{dark}}$. В данном выражении величина α определяет долю нанокристаллов малых размеров (< 4 нм), участвующих в фотосенсибилизации кислорода, а оставшаяся часть β – долю больших

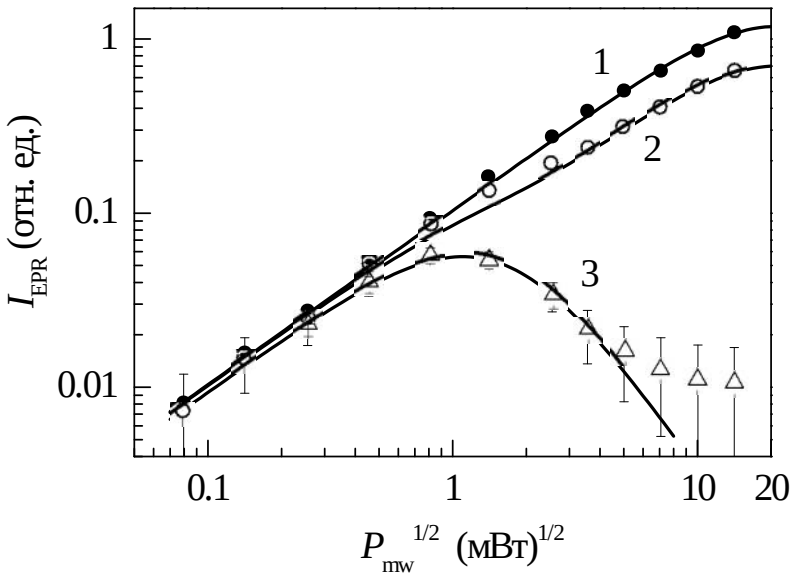

Рис. 3 Кривые насыщения для ПК в кислороде (*p* = 1 бар) в отсутствие (1) и при наличии (2) освещения и в вакууме ($p = 10^{-4}$ мбар) (3). Для кривых (1) и (2) при $P_{\mathrm{mw}} \geq 1$ мВт величины погрешностей совпадают с размером экспериментальных точек. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных.

нанокристаллов (> 4 нм), не принимающих участия в этом процессе ($\alpha + \beta = 1$). Ясно, что α определяет также процент молекул кислорода,

перешедших из триплетного в синглетное состояние, и выражается через экспериментальные данные следующим образом:

$$\alpha = \frac{I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{dark}} - I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{light}}}{I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{dark}} - I_{\mathrm{EPR}}^{\mathrm{vac}}}. \qquad (2)$$

Величина α, рассчитанная по формуле (2) при больших значениях P_{mw}, является показателем доли кислорода, перешедшего в синглетное состояние при освещении слоев микро-ПК. Учитывая известное значение концентрации триплетного кислорода, величину α можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул $^1O_2$. Далее предложенным методом исследуется влияние давления кислорода и интенсивности освещения на концентрацию синглетного кислорода. Показано, что значительная доля (~40 %) молекул триплетного кислорода может перейти в синглетное состояние при комнатной температуре.

В заключение раздела 3.2 исследуются спектры ЭПР триплетного кислорода, измеренные в миллиметровом (Q-) диапазоне СВЧ излучения. Понижение амплитуды спектра триплетного кислорода при освещении образца микро-ПК свидетельствует об уменьшении концентрации $^3O_2$ за счет перехода части молекул в синглетное состояние. Полученные данные можно рассматривать как прямое доказательство генерации молекул $^1O_2$ в слоях микро-ПК. Математическая обработка данных показала, что для исследуемого образца микро-ПК около 30 % молекул кислорода перешло в возбужденное состояние, что находится в хорошем соответствии со значениями α, полученными описанным выше косвенным методом.

В **разделе 3.3** проведено исследование фотосенсибилизации синглетного кислорода в пористом кремнии методом импульсного ЭПР. Поскольку в основе рассмотренной в предыдущем разделе ЭПР-диагностики генерации молекул $^1O_2$ в ансамблях нанокристаллов кремния лежит изменение времен релаксации СЦ, методом импульсного ЭПР, основанным на явлении спиновых эхо, были измерены времена релаксации СЦ T_1 и T_2 в

исследуемых образцах. Времена T_1 и T_2 характеризуют релаксацию соответственно, продольной и поперечной постоянному магнитному полю составляющих намагниченности образца до своих равновесных тепловых значений. Результаты измерений времен релаксации, представленные в таблице 2, коррелируют с данными, полученными в режиме ЭПР непрерывного воздействия.

Таблица 2 Времена релаксации СЦ (в микросекундах) на поверхности исследуемых образцов в вакууме и атмосфере кислорода.

		В вакууме	**В кислороде в темноте**	**В кислороде при освещении**
Микро-ПК	T_1	22.4 ± 1.6	10.5 ± 0.7	13.8 ± 1.0
	T_2	7.7 ± 0.5	4.6 ± 0.3	6.1 ± 0.4
Мезо-ПК	T_1	17.2 ± 1.2	11.1 ± 0.8	11.4 ± 0.8
	T_2	4.3 ± 0.3	3.4 ± 0.2	3.4 ± 0.2
c-Si	T_1	4.5 ± 0.3		

В заключение раздела, используя измеренные времена релаксации, показана справедливость предположения о доминировании магнитного диполь-дипольного механизма во взаимодействии спинов молекул $^3O_2$ и P_b-центров.

В **<u>четвертой главе</u>** обсуждаются экспериментальные результаты по влиянию размеров гранул и степени окисления пористого кремния на его люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства.

В **разделе 4.1** проводится оценка размеров гранул ультрадисперсных порошков ПК, полученных механическим измельчением на вибрационной мельнице. Совокупность экспериментальных данных (значительное увеличение удельной поверхности УД порошков ПК по сравнению с НД ПК, фотографии с растрового электронного микроскопа (рисунок 4), сильная модификация ЭПР и КРС спектров при УД измельчении ПК) позволяет сделать вывод о наличии в УД порошках существенного количества гранул ПК размером не более нескольких десятков нанометров.

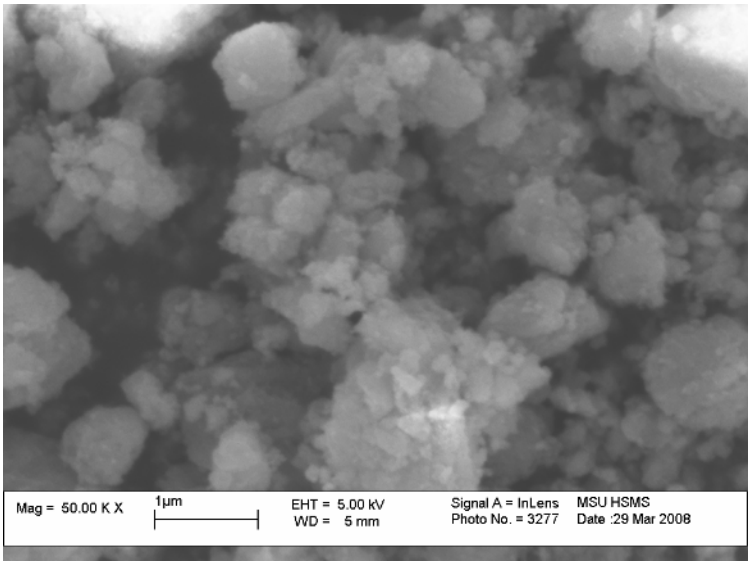

Рис. 4 Микрофотография УД ПК, полученная на сканирующем электронном микроскопе с увеличением в 50000 раз.

В этом разделе отмечается также что, из данных по ЭПР следует, что при измельчении пленок ПК происходит увеличение концентрации P_b-центров приблизительно в 2 раза. Можно предположить, что это приведет к уменьшению эффективности фотосенсибилизации молекулярного кислорода за счет роста вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов на дефектах. В то же время, в **разделе 4.2** показано, что амплитуда функции гашения ФЛ, представляющей отношение амплитуд спектров ФЛ ПК в вакууме и кислородосодержащей среде и характеризующей эффективность генерации $^1O_2$, растет при УД измельчении ПК (рисунок 5).

Анализ времен релаксации ФЛ показал, что для образцов микро-ПК в вакууме последние возрастают для порошков, подвергшихся УД измельчению, что также вступает в противоречие с экспериментальным фактом увеличения концентрации дефектов при измельчении образцов.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных, в согласии с высказанной в разделе 3.1 гипотезой, может быть объяснена в рамках модели переноса энергии оптического возбуждения между нанокристаллами Si. Указанный процесс может происходить за счет миграции экситонов по сети пересекающихся nc-Si с преобладающим направлением движения из меньших по размеру кристаллитов в большие (против градиента ширины запрещенной зоны). Факт увеличения времен релаксации ФЛ и,

соответственно, эффективности генерации $^1O_2$ для УД порошков ПК по сравнению с НД может быть обусловлен ограничением путей миграции

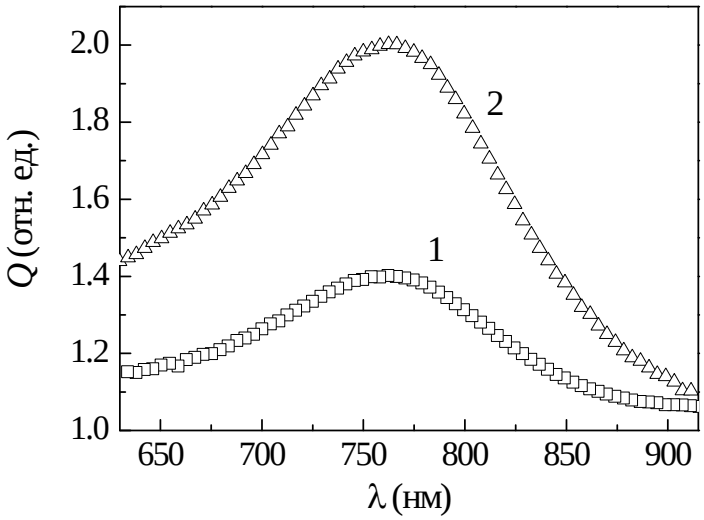

Рис. 5 Функции гашения ФЛ для НД (1) и УД (2) порошков ПК.

экситонов при измельчении пленок ПК до гранул с размерами порядка нескольких десятков нанометров. При этом для каждой фракции nc-Si определенного размера частично подавляется канал оттока экситонов из данных нанокристаллов, и, следовательно, увеличиваются экситонные времена жизни на соответствующей размеру nc-Si длине волны ФЛ.

В **разделе 4.3** описаны эксперименты по измерению кривых насыщения ЭПР, демонстрирующие, что для УД порошков ПК эффективность взаимодействия молекул кислорода с P_b-центрами существенно уменьшается по сравнению с НД ПК вследствие увеличения вклада взаимной диполь-дипольной релаксации в системе P_b-центров. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования ПК в качестве модельного объекта для изучения особенностей процессов адсорбции различных молекул. В то же время, метод ЭПР-диагностики, успешно использующийся для НД порошков ПК, оказывается неприменимым в случае определения эффективности генерации $^1O_2$ в УД порошках ПК.

В **разделе 4.4** проведен подробный теоретический анализ кинетик релаксации и стационарной ФЛ ансамблей связанных nc-Si с учетом процессов переноса энергии в них в рамках модели экситонной миграции. Решается система дифференциальных кинетических уравнений первого порядка, записанных для числа возбужденных нанокристаллов в образцах ПК после снятия импульса фотовозбуждения, с учетом процессов миграции экситонов в них. При использовании приближения «локальной квазиидентичности» нанокристаллов, то есть близкой формы и размеров нескольких соседних nc-Si в рассматриваемой цепочке, исходная система дифференциальных уравнений значительно упрощается и приводится к виду:

$$\begin{aligned} &\frac{dN_1}{dt} = -\alpha N_1 - 2DN_1^2, \\ &\alpha \equiv \alpha_r + DN', \end{aligned} \qquad (3)$$

где N_1 – количество возбужденных nc-Si (содержащих по одному экситону), N' – количество nc-Si с дефектами, α_r – скорость излучательной рекомбинации, D – коэффициент миграции экситонов.

Полученное обыкновенное дифференциальное уравнение (3) допускает решение в аналитическом виде:

$$N_1(t) = \frac{\alpha N_1^{(0)}}{\alpha \exp(\alpha t) + 2DN_1^{(0)}(\exp(\alpha t) - 1)}, \qquad (4)$$

где $N_1(t=0) = N_1^{(0)}$ – начальный уровень фотовозбуждения. Формула (4) используется для аппроксимации кинетических кривых релаксации ФЛ НД и УД ПК в вакууме (рисунок 6, сплошные линии); отмечается ряд преимуществ выражения (4) перед «растянутой» экспонентой, традиционно используемой для аппроксимации кинетик ФЛ неупорядоченных твердотельных систем, в том числе ПК.

Затем в рамках модели экситонной миграции проводится теоретический анализ эффективности генерации синглетного кислорода, на основе которого получаются теоретические зависимости доли фотосенсибилизированного $^1O_2$ в слоях микро-ПК от уровня

фотовозбуждения, концентрации молекулярного кислорода и концентрации дефектов в образце.

Раздел 4.5 посвящен экспериментальному изучению влияния степени окисления на фотосенсибилизационную активность микро-ПК. Показано, что фотостимулированное окисление образцов ПК приводит к монотонному спаду эффективности генерации $^1O_2$, что имеет важное значение для

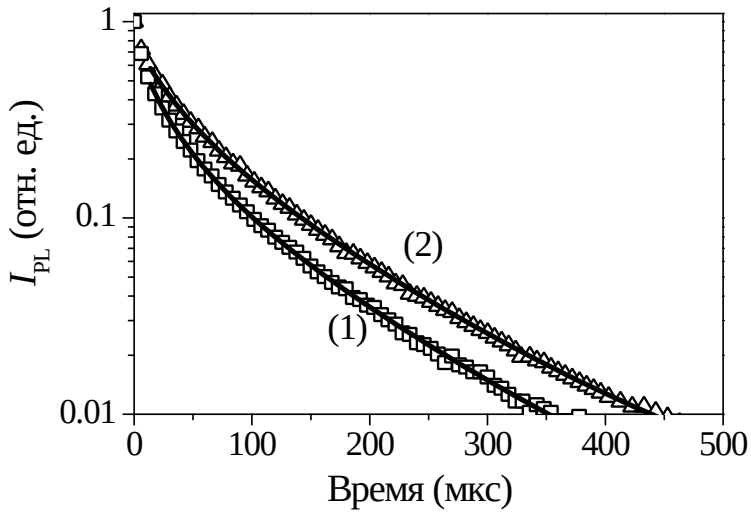

Рис. 6 Кинетики ФЛ низкодисперсных (1) и ультрадисперсных (2) порошков ПК пористостью 70% в вакууме p = 1 мбар, измеренные при λ = 760 нм.

практических применений. Действительно, по окончании процесса фотосенсибилизации ансамбли nc-Si превращаются в нетоксичный аморфный SiO_2, безвредный для живых клеток.

В заключение, отмечается качественное соответствие всех расчетных и экспериментальных зависимостей, которое свидетельствует о правильности исходных принципов разработанной теории миграции экситонов по сети связанных nc-Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе предложен и апробирован метод диагностики фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в слоях

пористого кремния с различным размером гранул, осуществляемый с помощью ЭПР и ФЛ спектроскопии. Были получены следующие основные результаты:

1. Разработан метод ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода и определения его концентрации в процессе фотосенсибилизации в ансамблях кремниевых нанокристаллов. Данный метод основан на изменении времен релаксации спиновых центров – оборванных связей кремния. С его использованием в режиме непрерывного воздействия СВЧ излучения изучен процесс фотосенсибилизации молекул кислорода в слоях микропористого кремния при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света и получены концентрации образующегося синглетного кислорода.
2. Определены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации СЦ в слоях микро- и мезо-пористого кремния методом импульсного ЭПР. Для микро-ПК зафиксировано увеличение времен релаксации СЦ при освещении образцов в кислороде, что объясняется процессом генерации синглетного кислорода. Кроме того, для обоих типов указанных образцов обнаружено замедление продольной и поперечной релаксации в вакууме по сравнению с атмосферой кислорода. На основе полученных данных выявлен магнитный диполь-дипольный характер взаимодействия парамагнитных молекул триплетного кислорода со спиновыми центрами на поверхности кремниевых нанокристаллов.
3. Выполнено детектирование молекул триплетного кислорода на поверхности пористого кремния методом ЭПР спектроскопии как в темновых условиях, так и при наличии освещения. Обнаружено уменьшение их концентрации примерно на 30 % при фотовозбуждении нанокристаллов кремния, что свидетельствует о переходе части молекул $^3O_2$ в синглетное состояние и согласуется с другими данными по исследованию процесса генерации синглетного кислорода.

4. Изучено влияние размеров гранул пористого кремния на процесс фотосенсибилизации молекулярного кислорода на поверхности составляющих его нанокристаллов методами ЭПР и ФЛ спектроскопии. Обнаружено увеличение эффективности генерации синглетного кислорода при ультрадисперсном измельчении исследуемых образцов, обусловленное ограничением переноса энергии между связанными нанокристаллами за счет прерывания траекторий миграции экситонов при уменьшении размера гранул ПК.
5. Выполнен теоретический анализ процессов переноса энергии между связанными nc-Si и фотосенсибилизации молекулярного кислорода на их поверхности с учетом экситонной миграции. В рамках предложенной модели релаксационных процессов с высокой степенью точности аппроксимированы кинетические кривые спада ФЛ ПК. Получена оценка эффективности генерации молекул $^1O_2$ в слоях ПК. Зафиксировано, что в процессе окисления nc-Si происходит монотонная деградация их фотосенсибилизационной активности.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Константинова, Е.А. Исследование процесса генерации синглетного кислорода в ансамблях фотовозбужденных нанокристаллов кремния методом электронного парамагнитного резонанса / Е.А. Константинова, В.А. Демин, В.Ю. Тимошенко // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – № 3 (9) – С. 557-566.
2. Демин, В.А. Взаимодействие Pb-центров с молекулами кислорода в порошках пористого кремния с различным размером гранул / В.А. Демин, Е.А. Константинова, М.Б. Гонгальский // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 10. – С. 90-94.
3. Константинова, Е.А. ЭПР-диагностика фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов

кремния / Е.А. Константинова, В.А. Демин, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 85. – № 1. – С. 65-68.

4. Konstantinova, E.A. Electron-paramagnetic resonance and photoluminescence study of Si nanocrystals-photosensitizers of singlet oxygen molecules / E.A. Konstantinova, V.A. Demin, A.S. Vorontzov, Yu.V. Ryabchikov, I.A. Belogorohov, L.A. Osminkina, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko // J. Non-Cryst. Sol. – 2006. – V. 352. – № 8. – P. 1156-1159.

5. Konstantinova, E.A. EPR diagnostics of singlet oxygen generation on porous silicon surface / E.A. Konstantinova, V.A. Demin, M.B. Gongalskiy, Yu.V. Ryabchikov, P.K. Kashkarov // Materials of 6-th International Conference PSST-2008, Sa-Coma (Mallorca), Spain, 2008, March, 10-14. – Sa-Coma (Mallorca), 2008. – P. 375-376.

6. Konstantinova, E.A. EPR study of silicon nanocrystals-photosensitizers of singlet oxygen molecules / E.A. Konstantinova, V.A. Demin, P.A. Forsh, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, K. Lips // Materials of 5-th International Conference PSST-2006, Barselona-Sitges, Spain, 2006, March, 12-17. – Barselona-Sitges, 2006. – P. 410-411.

7. Ryabchikov, Yu.V. Photoluminescence and EPR investigation of silicon nanocrystals as photosensitizers of singlet oxygen molecules / Yu.V. Ryabchikov, A.S. Vorontzov, I.A. Belogorokhov, V.A. Demin, L.A. Osminkina, E.A. Konstsntinova, P.A. Forsh, P.K. Kashksrov, V.Yu. Timoshenko // 21-st International Conference on «Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors» : Book of Abstracts, Lisbon, Portugal, 2005. – Lisbon, 2005. – P. 380.

8. Vorontsov, A.S. Optical Spectroscopy of Silicon Nanocrystals for Biomedical Applications / A.S. Vorontsov, V.A. Demin, Yu.V. Ryabchikov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov // Sensors for Environment, Health and

Security: Advanced Materials and Technologies, Vichy, France, 2007. – Vichy, 2007. – P. 116.

9. Рябчиков, Ю.В. Исследование генерации синглетного кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов методами ФЛ и ЭПР / Ю.В. Рябчиков, А.С. Воронцов, И.А. Белогорохов, Л.А. Осминкина, В.А. Демин, Е.А. Константинова, П.А. Форш, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // VIII Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2007», Екатеринбург, 2007.– Екатеринбург, 2007. – С. 102.

10. Демин, В.А. Влияние размеров гранул пористого кремния на эффективность генерации синглетного кислорода на поверхности составляющих его нанокристаллов / В.А. Демин, Е.А. Константинова // Ломоносовские чтения-2008, секция физики : сборник тезисов докладов, Москва, 16-25 апреля 2008. – М. : Изд-во физ. фак. МГУ, 2008. – С. 94-97.

11. Демин, В.А. Исследование фотосенсибилизации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов кремния методом импульсного ЭПР / В.А. Демин // Ломоносов-2006. Секция «Физика» : сборник тезисов, т. 2, Москва, 2006. – М. : Изд-во физ. фак. МГУ, 2006. – С. 63-65.

12. Демин, В.А. Исследование генерации синглетного кислорода в пористом кремнии методом ЭПР / В.А. Демин // Ломоносов-2005. Секция «Физика» : сборник тезисов, т. 2, Москва, 2005. – М. : Изд-во физ. фак. МГУ, 2005. – С. 61-63.

13. Демин, В.А. Люминесцентные свойства ансамблей связанных нанокристаллов кремния в рамках модели экситонной миграции / В.А. Демин, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : Сборник трудов VI

Международной конференции, Санкт-Петербург, 7-9 июля 2008.– Спб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – С. 106-107.

14. Константинова, Е.А. Диагностика генерации синглетного кислорода в кремниевых нанокристаллах методом ЭПР-спектроскопии / Е.А. Константинова, В.А. Демин, П.К. Кашкаров // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : Сборник трудов VI Международной конференции, Санкт-Петербург, 7-9 июля 2008.– Спб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – С. 114-115.