

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ГРАНУЛ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕГО НАНОКРИСТАЛЛОВ

В. А. Демин^а, Е. А. Константинова^{а}, М. Б. Гонгалъский^а,
П. К. Каижаров^{а,б}, В. А. Радциг^с*

^а *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

^б *Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^с *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 марта 2008 г.

Методом фотолюминесценции исследовано влияние размеров гранул пористого кремния на эффективность генерации возбужденного состояния молекулярного кислорода $^1\text{O}_2$ на поверхности нанокристаллов кремния. Обнаружено увеличение эффективности генерации при измельчении гранул до размеров порядка 100 нм, что может быть объяснено изменением условий диффузии экситонов по сети нанокристаллов.

PACS: 78.67.Bf, 78.55.Mb

В последнее время внимание исследователей в области физики наносистем привлечено к полупроводниковым нанокристаллам, и, в частности, к нанокристаллам кремния, поскольку они обладают уникальными физико-химическими свойствами, перспективными для многочисленных применений [1, 2]. Одним из распространенных способов получения нанокристаллов кремния является электрохимическое травление монокристаллических подложек (формирование пористого кремния (ПК)) [3]. В 2002 г. было обнаружено, что при фотовозбуждении ПК на его поверхности происходит эффективная генерация синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$, где верхний индекс обозначает мультиплетность $2S + 1$) [4]. Молекулы $^1\text{O}_2$ обладают исключительно высокой окислительной способностью и, как следствие, используются в прогрессивных методах фотодинамической терапии онкологических заболеваний [5]. Отметим, что синглетный кислород представляет собой возбужденное состоя-

ние молекулярного кислорода, который в основном состоянии является триплетным ($^3\text{O}_2$) [5]. Образование молекул $^1\text{O}_2$ в слоях ПК происходит в результате передачи им энергии от триплетных экситонов, фотовозбужденных в нанокристаллах кремния [4, 6, 7]. После взаимодействия молекул $^1\text{O}_2$ с нанокристаллами кремния последние превращаются в наночастицы аморфного кварца [8], которые нетоксичны и выводятся из организма в процессе жизнедеятельности. Важным с этой точки зрения представляется создание однородных суспензий на основе порошка ПК с размером гранул не более 100 нм, обладающих высокой подвижностью и проникающей способностью в биологических тканях. Учитывая изложенное выше, целью настоящей работы являлось исследование методом фотолюминесценции влияния размеров гранул ПК на эффективность генерации синглетного кислорода.

Образцы ПК были приготовлены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния *p*-типа (100) с удельным сопро-

*E-mail: liza35@mail.ru

тивлением 1–10 Ом·см в течение 1 ч в смеси плавиковой кислоты HF (48 %) и этилового спирта (98 %) в соотношении 1:1. При плотностях тока 60 мА/см² и 70 мА/см² значения пористости полученных образцов, определенные с помощью выражения $P = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_3)$ (где m_1 — масса подложки монокристаллического кремния до травления образца, m_2 — масса подложки вместе с выращенной на ней пленкой ПК, m_3 — масса подложки без образца, т. е. после отслаивания ПК) составили соответственно $P = 70\%$ и $P = 85\%$. Отслаивание пленок ПК от подложки осуществлялось путем кратковременного увеличения плотности тока до 600 мА/см² [9]. Толщина образцов контролировалась с помощью оптического микроскопа и составляла 50 мкм. При высыхании на воздухе при комнатной температуре пленки ПК разрушались силами поверхностного натяжения воды до гранул с латеральным размером около 0.5 мм (далее образцы ПК1). Порошки ПК, содержащие значительную долю гранул с размерами, не превышающими 100 нм (далее образцы ПК2), получали механическим измельчением пленок, помещенных в ампулу с кварцевыми шарами, на вибрационной мельнице (частота колебаний 17 Гц, амплитуда — 7 мм) в течение двух минут. Помол проводился на воздухе при комнатной температуре.

Возбуждение фотолюминесценции образцов ПК осуществлялось излучением азотного лазера с длиной волны 337 нм (длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10 мкДж). Спектры фотолюминесценции измерялись на спектрометре Solar ТП, укомплектованном ПЗС-камерой Hamamatsu MS-101H. Кинетики фотолюминесценции регистрировались с помощью монохроматора МДР-12, фотоэлектронного умножителя Hamamatsu R237 и цифрового осциллографа Agilent 54642A. Удельная поверхность исследуемых образцов измерялась методом изотермической адсорбции аргона при $T = 77$ К в рамках модели Брунауэра–Эммета–Теллера [10]. Для оценки размеров нанокристаллов кремния применялся неразрушающий метод комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на приборе Jobin-Yvon, длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 514.5$ нм, разрешение 1 см⁻¹. Измерения концентрации парамагнитных точечных дефектов в исследуемых образцах были выполнены на спектрометре ЭПР фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спинов/Гс). Исследования методами фотолюминесценции, комбинационного рассеяния света и электронного парамагнитно-

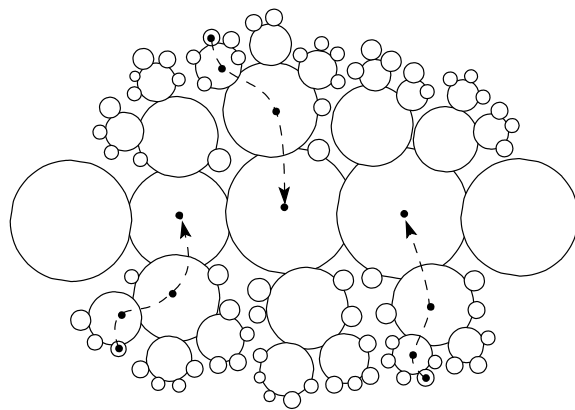


Рис. 1. Схематическое изображение фрактальной микроструктуры пористого кремния. Стрелками отмечены некоторые из возможных путей диффузии экситонов

го резонанса проводились при комнатной температуре.

Для порошков ПК1 ($P = 70\%$) величина удельной поверхности составила (550 ± 10) м²/г, а для образцов ПК2 ($P = 70\%$) равна (630 ± 10) м²/г. Оценим характерный размер нанокристаллов кремния, предполагая сферическую форму последних. Объем, занимаемый N одинаковыми нанокристаллами кремния радиусом R и плотностью ρ , дается выражением $V = (4/3)\pi r^3 N = m/\rho$, где m — масса образца. Тогда для удельной поверхности ПК можно записать следующее выражение: $s = 4\pi r^2 N/m = 3/\rho r$, откуда средний диаметр нанокристаллов кремния, входящих в состав ПК,

$$d = 2r = 6/\rho s. \quad (1)$$

Подставляя в уравнение (1) численные значения плотности кремния $\rho = 2.3$ г/см³ и удельной поверхности $s = 550$ м²/г, получаем оценку среднего диаметра нанокристаллов кремния в порошках ПК1: $d \approx 5$ нм.

Анализ спектров комбинационного рассеяния проводился в рамках модели пространственного ограничения фононов в нанокристаллах кремния [11]. Диаметр последних в слоях ПК оценивался по следующей формуле [11]:

$$\Delta k = A(a/d)^\gamma, \quad (2)$$

где Δk — сдвиг волнового вектора стоковой компоненты оптических фононов в нанокристаллах относительно аналогичного параметра в объемной кристаллической фазе Si, A и γ — параметры, зависящие от формы рассматриваемых частиц, a —

постоянная кристаллической решетки. Принимая $a = 0.54$ нм для Si, $A = 47.41$ и $\gamma = 1.44$ в соответствии с допущением сферической формы рассматриваемых нанокристаллов кремния [11], $\Delta k = 1 \text{ см}^{-1}$ (экспериментальное значение), получаем $d \approx 8$ нм, что находится в хорошем согласии с оценкой, полученной выше. Отметим, что ПК относится к классу систем с фрактальной размерностью [12]. На рис. 1 представлено схематичное изображение структуры ПК — это соединенные в нити переменного сечения нанокристаллы кремния, от них отходят нити нанокристаллов, размер которых постепенно уменьшается. Сдвиг максимума спектра комбинационного рассеяния Δk определяется, в основном, нанокристаллами большего диаметра [12]. Следовательно, полученная выше оценка диаметра соответствует наибольшим нанокристаллам кремния, в то время как в образце присутствуют также нанокристаллы меньших размеров ($\leq 2\text{--}3$ нм), люминесцирующие в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре, вследствие квантового размерного эффекта [1]. Таким образом, простые модельные оценки (см. выражение (1)) и неразрушающий метод комбинационного рассеяния позволяют получить значение d , по порядку величины (единицы нанометров) согласующееся с данными электронной микроскопии [3].

Оценим размер гранул в порошках ПК2 ($P = 70\%$), исходя из величины прироста удельной поверхности на $\Delta s \approx 80 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с ПК1 ($P = 70\%$) и используя для этих целей формулу (1). Подчеркнем, что положение максимума спектра комбинационного рассеяния и его форма для ПК2 не претерпевают изменений по сравнению с указанными характеристиками спектра для ПК1, что свидетельствует о сохранении внутренней пористой структуры гранул ПК при измельчении. Тогда следует учесть, что теперь в выражение (1) вместо плотности кристаллического кремния ρ должна входить плотность ПК, т.е. $\rho(1 - P)$, а вместо величины s монокристаллической кремниевой поверхности необходимо использовать значение удельной поверхности самих гранул ПК, т.е. $\Delta s/(1 - P)$. В результате, для оценки их среднего размера получаем формулу (1) в том же виде, в котором она применялась для нанокристаллов кремния, с заменой величины s на Δs . В итоге, характерный размер гранул ПК2 составляет $d \approx 33$ нм. Следует отметить, что полученная оценка является сильно приближенной, поскольку не учитывает а) дисперсию гранул по размерам, б) отличие поверхностной пористости гранул (т.е.

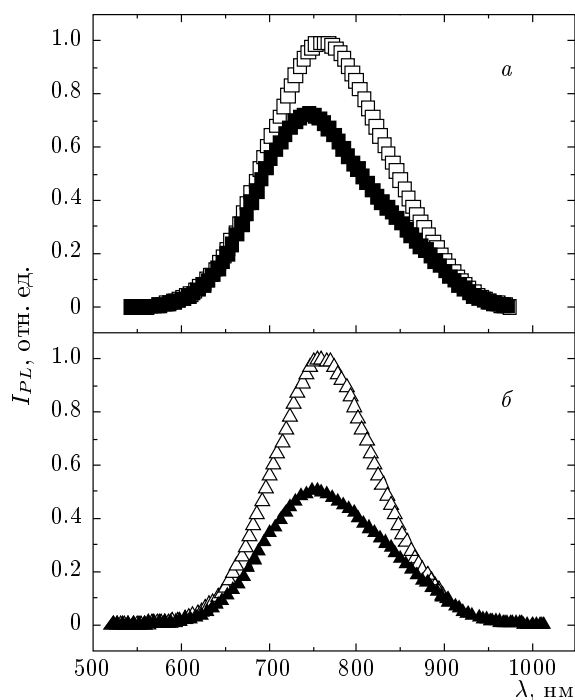


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов ПК1 (а) и ПК2 (б) ($P = 70\%$) в вакууме ($p = 1$ мбар, светлые точки) и на воздухе ($p = 1000$ мбар, темные точки)

отношения площади отверстий пор к площади всей поверхности гранул) от объемной пористости P . Последний фактор влияет на величину удельной поверхности гранул ПК2. Таким образом, хотя их размер может варьироваться в широких пределах (от единиц нанометров до микрометров), в образце присутствует значительная доля гранул с величинами d не более 100 нм, обеспечивающая указанный выше прирост удельной поверхности.

Итак, простое механическое измельчение на вибрационной мельнице позволило уменьшить размер гранул ПК до субмикронных масштабов, о чем дополнительно свидетельствует изменение цвета образца с красно-коричневого (в случае ПК1) на светло-желтый (ПК2) за счет рэлеевского рассеяния света указанными частицами.

Как следует из данных, полученных методом ЭПР-спектроскопии, параметры наблюдаемого сигнала ЭПР характерны для так называемых P_b -центров, представляющих собой ненасыщенные (оборванные) связи кремния на границе раздела Si/SiO₂ [13]. При измельчении пленок ПК происходит увеличение концентрации P_b -центров приблизительно в 2 раза: с $2.1 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ до $4.0 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Можно

предположить, что это приведет к уменьшению эффективности образования молекул $^1\text{O}_2$ за счет роста вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов на дефектах [14]. В качестве величины, характеризующей эффективность генерации $^1\text{O}_2$, в настоящей работе использовалась функция гашения фотolumинесценции $Q(\lambda)$. Последняя представляет собой отношение амплитуд спектров фотolumинесценции ПК в вакууме и кислородосодержащей среде (I_{vac}/I_{air}) и характеризует, насколько интенсивно идет рекомбинация экситонов с последующей передачей энергии молекулам кислорода [4]. Как видно на рис. 2, уменьшение амплитуды спектров фотolumинесценции при напуске молекул кислорода больше для ПК2 (рис. 2б), чем для ПК1 (рис. 2а). Значения $Q(\lambda)$ для ПК1 ($P = 70\%$) и ПК2 ($P = 70\%$) при $\lambda = 760$ нм (т.е. при $h\nu = 1.63$ эВ, равной энергии, необходимой для перехода молекулы кислорода в синглетное состояние [4]), составили величины, равные соответственно 1.4 ± 0.1 и 2.0 ± 0.1 , что свидетельствует об увеличении эффективности генерации $^1\text{O}_2$ при измельчении пленок ПК и противоречит сделанному выше предположению. Отметим, что величина

$$1 - Q^{-1} = \frac{I_{vac} - I_{air}}{I_{vac}} \quad (3)$$

приблизительно определяет долю молекул кислорода, перешедших в синглетное состояние, если допустить, что вся энергия гашения фотolumинесценции идет на возбуждение молекулярного кислорода. В этом случае с помощью выражения (3) получаем, что при измельчении образцов ПК1 до гранул субмикронного размера (образцы ПК2) происходит увеличение доли синглетного кислорода с 30% до 50%.

Анализ времен релаксации τ показал, что последние возрастают для порошков ПК2 (рис. 3), что также вступает в противоречие с экспериментальным фактом увеличения концентрации дефектов при измельчении образцов. Значения τ определялись путем аппроксимации кинетических кривых фотolumинесценции «растянутыми» экспонентами типа $I(t) = I_0 \exp(-(t/\tau)^\beta)$ [15], где β — параметр неэкспоненциальности кривой. Значения $\tau(\beta)$ при $\lambda = 760$ нм для ПК1 ($P = 70\%$) составили 19 ± 2 мкс (0.53 ± 0.03) в вакууме и 12 ± 1 мкс (0.53 ± 0.03) на воздухе, а для ПК2 ($P = 70\%$) в тех же условиях соответственно 37 ± 4 мкс (0.62 ± 0.04) и 22 ± 2 мкс (0.62 ± 0.04).

Вся совокупность полученных экспериментальных данных может быть объяснена в рамках модели диффузии экситонов по сети пересекающихся нано-

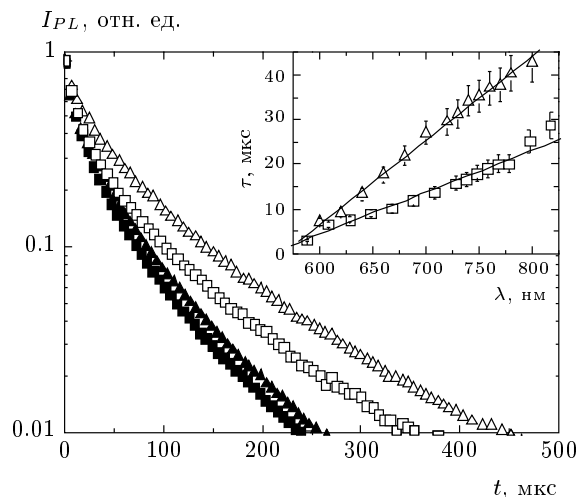


Рис. 3. Кинетические кривые фотolumинесценции порошков ПК1 (\square , \blacksquare) и ПК2 (\triangle , \blacktriangle) ($P = 70\%$) в вакууме ($p = 1$ мбар, светлые точки) и на воздухе ($p = 1000$ мбар, темные точки), измеренные при $\lambda = 760$ нм. Вставка: времена релаксации фотolumинесценции в зависимости от длины волны для ПК1 (\square) и ПК2 (\triangle) ($P = 70\%$) образцов в вакууме. Прямые линии проведены для наглядности

кристаллов кремния с преобладающим направлением движения из меньших по размеру кристаллитов в большие (против градиента ширины запрещенной зоны). Некоторые из возможных траекторий диффузии экситонов показаны на рис. 1 штриховыми стрелками. При этом в каждом из промежуточных нанокристаллов кремния возможна как излучательная, так и безызлучательная рекомбинация. Факт увеличения значений $Q(\lambda)$ и τ для порошков ПК2 ($P = 70\%$) по сравнению с ПК1 ($P = 70\%$) может быть обусловлен ограничением путей диффузии экситонов при измельчении пленок ПК до гранул размера порядка нескольких десятков нанометров. При этом для каждой фракции нанокристалла кремния определенного размера частично подавляется безызлучательный канал оттока экситонов из данных нанокристаллов, и, следовательно, увеличиваются экситонные времена жизни на соответствующий размер нанокристалла длине волны фотolumинесценции.

Важно подчеркнуть, что модификация свойств при измельчении образцов имеет место только для нанокристаллов, находящихся непосредственно на поверхности разлома, так как внутренняя структура гранул ПК, как было отмечено выше, остается неизменной. Тогда наблюдаемое изменение фотolumи-

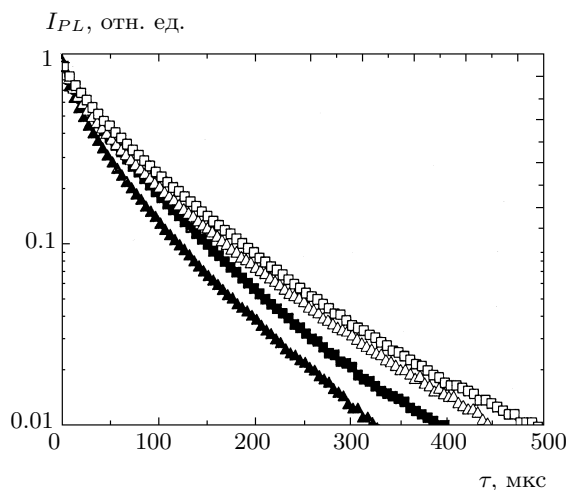


Рис. 4. Кинетические кривые фотолюминесценции порошков ПК1 (\square , \blacksquare) и ПК2 (\triangle , \blacktriangle) ($P = 85\%$) в вакууме ($p = 1$ мбар, светлые точки) и на воздухе ($p = 1000$ мбар, темные точки), измеренные при $\lambda = 760$ нм

несцентных свойств образцов связано с тем, что количество поверхностных нанокристаллов становится сравнимым с их числом в объеме гранулы ПК при уменьшении ее размера примерно с 50 мкм (толщина протравленного слоя) до нескольких десятков нанометров. Последний фактор делает возможным экспериментальную регистрацию указанного эффекта.

Отметим, что убывание интенсивности фотолюминесценции на кинетических зависимостях как для ПК1 ($P = 70\%$), так и для ПК2 ($P = 70\%$) характеризуется большей скоростью для коротковолновой области спектра, в которой люминесцируют нанокристаллы кремния меньших размеров. Это может быть обусловлено направлением диффузии экситонов из меньших по размеру нанокристаллов кремния в большие. Этот фактор, наряду с уменьшением скорости излучательной рекомбинации с увеличением диаметра нанокристаллов кремния [14], может обуславливать рост величин τ одновременно с λ . Указанная тенденция отражена на вставке к рис. 3.

Для проверки гипотезы об экситонной диффузии были сформированы образцы ПК с более высокой пористостью ($P = 85\%$). Сдвиг максимума спектра комбинационного рассеяния для них составил $\Delta k = 4$ см $^{-1}$. Тогда средний диаметр нанокристалла кремния, определяемый по формуле (2), получается равным 3 нм. Как известно, при таком небольшом размере нанокристаллов и высоком значении пори-

стости образцов, составляющие ПК ($P = 85\%$) нанокристаллы практически полностью изолированы [3], и, следовательно, перемещение экситонов по сети нанокристаллов существенно ограничено по сравнению с ПК ($P = 70\%$). Таким образом, измельчение высокопористых образцов не должно приводить к заметному изменению их люминесцентных свойств и эффективности генерации $^1\text{O}_2$. Действительно, как показал анализ спектров и кинетических кривых фотолюминесценции, значения функции $Q(\lambda = 760$ нм) для ПК1 и ПК2 ($P = 85\%$) составляют соответственно 1.6 ± 0.1 и 1.7 ± 0.1 , т. е. совпадают в пределах погрешности измерения. Немоноэкспоненциальные участки на коротких временах, обусловленные, в основном, диффузией экситонов, практически отсутствуют (ср. рис. 3 и 4). Величины $\tau(\beta)$ для ПК1 и ПК2 ($P = 85\%$) в вакууме близки и составляют соответственно 66 ± 7 мкс ($\beta = 0.77 \pm 0.05$) и 58 ± 6 мкс ($\beta = 0.75 \pm 0.05$). Небольшое различие кинетик фотолюминесценции для ПК2 ($P = 85\%$) в вакууме (рис. 4), возможно, обусловлено увеличением концентрации P_b -центров при измельчении (с $2.5 \cdot 10^{17}$ г $^{-1}$ до $5.0 \cdot 10^{17}$ г $^{-1}$). Следовательно, изменение времен τ при измельчении ПК зависит от двух конкурирующих процессов: роста концентрации дефектов и ограничения путей диффузии экситонов по сети нанокристаллов кремния, причем последний носит преобладающий характер для образцов со значением $P = 70\%$.

Таким образом, в настоящей работе выполнено исследование влияния размеров гранул ПК на эффективность генерации $^1\text{O}_2$ в данном материале. Обнаружен рост функции гашения и времен релаксации экситонной фотолюминесценции при измельчении ПК до гранул с размерами, не превышающими 100 нм, что свидетельствует об увеличении эффективности переноса энергии от экситонов, фотовозбужденных в исследуемых образцах, к молекулам кислорода, адсорбированным на их поверхности. Предложена модель диффузии экситонов, которая объясняет всю совокупность представленных экспериментальных результатов. Полученные данные могут быть полезны при разработке препаратов на основе порошков кремниевых нанокристаллов для применения в методах фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М. В. Ломоносова. Е. А. К. благодарна за финансовую поддержку работы грантом Президента РФ (МД-4389.2008.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Theiss, Surf. Sci. Rep. **29**, 91 (1997).
2. A. Loni, A. J. Simons, P. D. J. Calcott et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 107 (1997).
3. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
4. D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 137401 (2002).
5. J. G. Moser, *Photodynamic Tumor Therapy: 2nd and 3rd Generation Photosensitizers*, Harwood Academic Publ., Amsterdam (1998).
6. Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко и др., Письма в ЖЭТФ **85**, 65 (2007).
7. M. Fujii, M. Usui, S. Hayashi et al., J. Appl. Phys. **95**, 3689 (2004).
8. M. Fujii, N. Nishimura, H. Fumon et al., J. Appl. Phys. **100**, 124302 (2006).
9. R. L. Smith and S. D. Collins, J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
10. R. Herino, G. Bomchil, K. Barla et al., J. Electrochem. Soc. **134**, 1994 (1987).
11. V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna et al., J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
12. T. Nychporuk, V. Lysenko, and D. Barbier, Phys. Rev. B **71**, 115402 (2005).
13. Y. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 52 (1971).
14. C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
15. L. Pavesi and M. Ceschini, Phys. Rev. B **48**, 17625 (1993).