

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В АНСАМБЛЯХ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко*

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

Поступила в редакцию 28 сентября 2007 г.,
после переработки 15 мая 2008 г.

Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса изучен процесс генерации синглетного кислорода и определена его концентрация при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния. Впервые измерены времена релаксации спиновых центров — оборванных связей кремния — в вакууме и в атмосфере кислорода в темноте и при освещении образцов. Обнаружен эффект замедления процесса спин-решеточной релаксации в пористом кремнии по сравнению с монокристаллической подложкой. На основе экспериментальных данных предложена микроскопическая модель взаимодействия молекул кислорода в триплетном состоянии со спиновыми центрами на поверхности нанокристаллов кремния. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования пористого кремния в качестве фотосенсибилизатора молекулярного кислорода для биомедицинских применений.

PACS: 76.30.-v, 78.67.Bf

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам нанокристаллы кремния все более широко применяются в различных областях науки и техники [1]. Недавно было обнаружено, что при фотовозбуждении нанокристаллов в слоях микропористого кремния (микро-ПК) происходит генерация синглетного кислорода на поверхности исследуемых образцов [2]. Известно, что основное состояние молекулы кислорода является триплетным ($^3\text{O}_2$, где верхний индекс обозначает мультиплетность по спину, полный спин триплетной молекулы $S_{TO} = 1$). При поглощении энергии молекула кислорода переходит в возбужденное синглетное состояние ($^1\text{O}_2$, $S_{SO} = 0$) [3]. В этом состоянии она обладает наибольшей степенью химической активности, вступая в реакции окисления со многими веществами. Данное свойство $^1\text{O}_2$ широко используется в биомедицине, в частности, в фотодинамической терапии рака [4]. Отметим, что пря-

мое возбуждение молекулярного кислорода из триплетного состояния в синглетное запрещено правилами отбора по орбитальному и спиновому квантовым числам. Для перехода молекулярного кислорода в синглетное состояние обычно используются органические красители, выступающие в роли фотосенсибилизаторов [5].

Важным свойством микро-ПК является образование экситонов в достаточно больших концентрациях при фотовозбуждении нанокристаллов кремния (квантовый выход экситонной фотолюминесценции составляет несколько процентов [1]). Как было показано в работах [2, 6], возможна эффективная передача энергии от экситонов к адсорбированным на поверхности пористого кремния молекулам $^3\text{O}_2$ с переходом последних в возбужденное состояние. В этом заключается суть механизма фотосенсибилизации молекулярного кислорода. Процесс обмена энергией между экситонами и молекулами $^3\text{O}_2$ происходит посредством обмена электронами [6] (механизм Декстера [7]). Использование микро-ПК в качестве фотосенсибилизатора молекулярного кислоро-

*E-mail: liza35@mail.ru

да по сравнению с органическими красителями обладает рядом преимуществ, среди которых можно выделить относительно простой и доступный способ получения и нетоксичность данного материала.

В работе [8] нами была продемонстрирована возможность применения спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для изучения процесса образования $^1\text{O}_2$ в ансамблях кремниевых нанокристаллов. Дальнейшие исследования позволили развить метод ЭПР-диагностики генерации $^1\text{O}_2$ на поверхности нанокристаллов кремния, с помощью которого была определена его концентрация при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света [9]. Поскольку в основе ЭПР-диагностики процесса образования $^1\text{O}_2$ лежит изменение спин-решеточного T_1 и спин-спинового T_2 времен релаксации спиновых центров — оборванных связей кремния (так называемых P_b -центров [1]), в данной работе с помощью импульсного ЭПР были измерены указанные времена. Для подтверждения полученных результатов также было выполнено прямое детектирование изменения количества $^3\text{O}_2$ при фотовозбуждении микро-ПК методом ЭПР в Q-диапазоне (см. п. 3).

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались образцы микро- и мезо-ПК, сформированные методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (*c*-Si) в растворе на основе плавиковой кислоты: HF (48%) с добавлением этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в отношении 1:1, см., например, обзор [1]. Удельное сопротивление исходной подложки *c*-Si (100) *p*-типа составляло 10–20 Ом·см и 10–20 мОм·см для приготовления соответственно микро-ПК и мезо-ПК, ток травления — 50 мА/см², время травления — 1 ч. После окончания процесса порообразования пленки пористого кремния отслаивались в режиме электрополировки путем кратковременного увеличения плотности тока до 700 мА/см². Средние размеры нанокристаллов, определенные по данным электронной просвечивающей микроскопии, составляли примерно 2–4 нм и 10 нм соответственно для микро- и мезо-ПК. Полученные образцы измельчались до порошкообразного грубодисперсного состояния (средний размер гранул пористого кремния составлял примерно 0.5 мкм) и поочередно помещались в кварцевую ампулу, соединенную с вакуумной системой. Это позволяло осуществлять вакуумирование и напуск молекул

кислорода при различных величинах давления для образцов, находящихся непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Отметим, что проблема влияния размера гранул в порошке пористого кремния на процесс фотосенсибилизации молекулярного кислорода исследуется нами в настоящее время и представляет собой предмет отдельной публикации. Для измерений в Q-диапазоне ввиду технических сложностей использовались запаянные ампулы с ПК, заполненные газообразным кислородом при давлении $p_{\text{O}_2} = 0.5$ бар.

Измерения проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS 580 (X-диапазон: рабочая частота равна 9.5 ГГц, чувствительность составляет $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц; Q-диапазон: частота равна 35 ГГц, чувствительность составляет $4 \cdot 10^9$ спин/Гц). Данная модель ЭПР-спектрометра позволяет измерять времена релаксации спиновых центров в режиме «спинового эхо»: рабочая частота составляет 9.5 ГГц, чувствительность равна 10^{15} спинов, временное разрешение около 5 нс. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование спектров ЭПР пористого кремния в вакууме и в кислороде

На рис. 1 представлены спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере кислорода при большой мощности падающего на образец СВЧ-излучения ($P_{mw} = 200$ мВт). Отметим, что при выбранной величине P_{mw} погло-

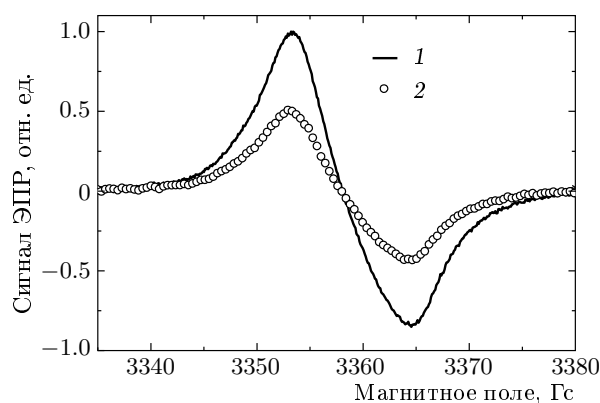


Рис. 1. Спектры ЭПР микро-ПК в кислороде без освещения (1) и при наличии освещения (2). Измерения выполнялись при $P_{mw} = 200$ мВт, $I_{exc} = 650$ мВт/см² и $p_{\text{O}_2} = 1$ бар

щение СВЧ-излучения P_b -центрами пористого кремния, находящегося в вакууме, происходит в режиме насыщения СВЧ-энергией [10, 11]. Известно, что триплетные молекулы кислорода, физосорбированные на поверхности твердых тел, могут эффективно диссипировать энергию возбужденных спиновых центров, обуславливая их быструю релаксацию в основное состояние [11]. Данный процесс реализуется посредством магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов оборванных связей кремния ($S = 1/2$) и молекул 3O_2 ($S_{TO} = 1$). Таким образом, эффект насыщения в атмосфере триплетного кислорода снимается.

При освещении слоев микро-ПК источником излучения с энергией кванта, равной или превышающей энергию запрещенной зоны нанокристаллов кремния, составляющих образец, происходит образование экситонов с последующей передачей энергии их рекомбинации молекулам 3O_2 , в результате чего последние переходят в синглетное состояние [2, 6]. Концентрация молекул 3O_2 при этом уменьшается, и процесс диполь-дипольной релаксации спиновых центров происходит менее эффективно (увеличиваются их характерные времена релаксации). Вследствие этого наступает насыщение поглощения P_b -центрами СВЧ-мощности, и амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рис. 1, спектр 2).

Отметим, что эффект изменения амплитуды сигнала ЭПР при фотовозбуждении пористого кремния практически полностью обратим в циклах включения/выключения подсветки, если дефектообразование при освещении сведено к минимуму. Исследуемые образцы удовлетворяли этому условию, поскольку предварительно были окислены при освещении на воздухе в течение нескольких минут, что позволило существенно снизить темп генерации дефектов.

Для подтверждения определяющей роли кислорода в уменьшении амплитуды сигнала ЭПР при фотовозбуждении пористого кремния были измерены спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере азота, молекулы которого диамагнитны (рис. 2). Видно, что спектры ЭПР в отсутствие и при наличии освещения совпадают и характеризуются весьма низкой амплитудой (отношение сигнал/шум существенно меньше, чем для спектров на рис. 1), т. е. наблюдается насыщение сигнала ЭПР. Действительно, молекула азота в основном состоянии имеет полный электронный спин, равный нулю, и, соответственно, магнитное взаимодействие со спиновыми центрами в слоях микро-ПК отсутствует, т. е. канал внешней релаксации подавлен. В данном случае преобладает

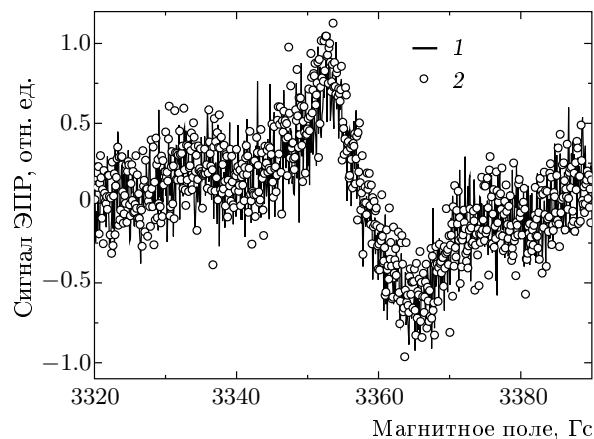


Рис. 2. Спектры ЭПР микро-ПК в атмосфере азота без освещения (1) и при его наличии (2). Измерения выполнялись при $P_{mw} = 200$ мВт, $I_{exc} = 650$ мВт/см² и $p_{O_2} = 1$ бар

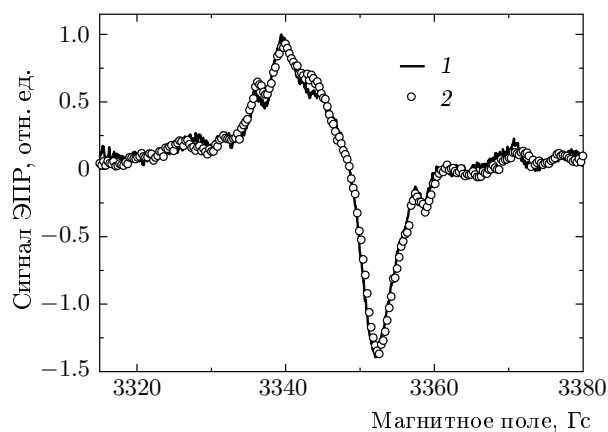


Рис. 3. Спектры ЭПР мезо-ПК в кислороде без освещения (1) и при его наличии (2). Измерения выполнялись при $P_{mw} = 200$ мВт, $I_{exc} = 650$ мВт/см² и $p_{O_2} = 1$ бар

электрон-фононный механизм релаксации, что равносильно нахождению образца в вакууме. Таким образом, именно наличие триплетных молекул кислорода на поверхности пористого кремния способствует эффективной релаксации P_b -центров и снятию насыщения поглощения СВЧ-излучения.

Спектры ЭПР для мезо-ПК (рис. 3) 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. Действительно, характерный

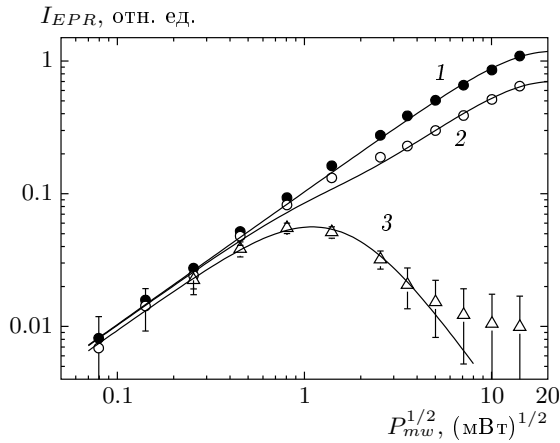


Рис. 4. Кривые насыщения для пористого кислорода в кислороде ($p_{O_2} = 1$ бар) без освещения (1) и при его наличии (2), а также в вакууме ($p = 10^{-6}$ бар) (3). Аппроксимирующие зависимости получены на основе теории Блоха с учетом особенностей системы детектирования. Для кривых (1) и (2) при $P_{mw} \geq 1$ мВт величины погрешностей совпадают с размером экспериментальных точек

размер нанокристаллов в слоях мезо-ПК составляет около 10 нм. В таких структурах концентрация экситонов невелика вследствие малых энергий связи по сравнению с характерной тепловой энергией $kT \approx 26$ мэВ при комнатной температуре [12].

Приведенные выше данные получены при больших значениях P_{mw} . Для оценки границы применения метода ЭПР для исследования процесса генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов проанализируем влияние величины СВЧ-мощности на амплитуду сигнала ЭПР. На рис. 4 показаны зависимости амплитуды сигнала ЭПР от корня из мощности СВЧ-излучения $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$. Видно, что при малой величине P_{mw} ($P_{mw} \leq 0.5$ мВт) зависимости $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$, полученные для микро-ПК, находящегося в вакууме и в кислороде при освещении и в его отсутствии, совпадают, а при большой величине P_{mw} значительно расходятся вследствие эффекта насыщения. Действительно, при малых значениях P_{mw} вероятность W резонансного индуцированного перехода в единицу времени между зеемановскими уровнями энергии настолько мала, что даже при электрон-фононном механизме релаксации P_b -центра (доминирующем в вакууме) его характерное время жизни в возбужденном состоянии меньше характерного времени $1/W$ поглощения СВЧ-фотона. Следовательно, при малых величинах P_{mw} эффект насыщения не имеет

места и, соответственно, амплитуды сигналов ЭПР одинаковы для микро-ПК в вакууме и в атмосфере кислорода, независимо от наличия или отсутствия подсветки (рис. 4). Последнее является, наряду с обратимостью амплитуды спектра ЭПР после выключения освещения, дополнительным аргументом в пользу того, что указанный эффект уменьшения амплитуды, детектируемый при больших значениях P_{mw} (рис. 1), не связан с уменьшением количества спиновых центров в образце. В то же время, как уже отмечалось выше, уменьшение концентрации триплетного кислорода либо при откачке, либо в процессе фотосенсибилизации молекул кислорода, приводит к увеличению характерных времен релаксации P_b -центров и, как следствие этого, поглощение СВЧ-энергии уменьшается. Действительно, кривая насыщения для микро-ПК в кислороде при освещении (рис. 4, кривая 2) лежит ниже, чем в темновых условиях (кривая 1) (эффект генерации 1O_2), а кривая насыщения для образцов в вакууме (кривая 3) характеризуется меньшей амплитудой по сравнению с кривой 2 и с увеличением P_{mw} , пройдя максимум, монотонно убывает (рис. 4). Для объяснения такого поведения зависимостей $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ воспользуемся теорией Блоха, согласно которой форма линии поглощения $g(\omega)$ в спектре ЭПР дается следующим выражением [13]:

$$g(\omega) = \frac{H_1^2 T_2}{s + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}, \quad (1)$$

где H_1 — амплитуда напряженности магнитного поля СВЧ-волны, ω_0 — частота резонансного перехода ЭПР, $s = 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ — так называемый фактор насыщения, γ — гиромагнитное отношение для электрона.

Отметим, что зависимости амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения представлены на рис. 4 в общепринятом в ЭПР-спектроскопии виде $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ (см., например, [11, 14]). Как видно на рис. 4, зависимости $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ имеют линейный характер, что обусловлено линейностью детектирования сигнала ЭПР по полю в СВЧ-волне, падающей на детектор (диод Шоттки [15]), во всем диапазоне используемых значений мощности СВЧ-излучения [11]. Тогда зависимость тока диода j от падающей на него микроволновой мощности, равной разности величин P_{mw} и ΔP_{mw} (мощности, поглощенной образцом в резонаторе), запишется в следующем виде:

$$j \propto \sqrt{P_{mw} - \Delta P_{mw}} \approx \sqrt{P_{mw}} - \frac{\Delta P_{mw}}{2\sqrt{P_{mw}}}, \quad (2)$$

поскольку $\Delta P_{mw} \ll P_{mw}$ [11]. Используя выражения (1) и (2), очевидное соотношение $\sqrt{P_{mw}} \propto H_1$ и тот факт, что $\Delta P_{mw} \propto g(\omega)$ [13], получаем выражение для регистрируемого сигнала ЭПР $I(\omega; \omega_0)$:

$$I(\omega; \omega_0) \propto \frac{\Delta P_{mw}}{\sqrt{P_{mw}}} \propto \frac{H_1 T_2}{s + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}. \quad (3)$$

Учитывая, что спектр ЭПР обычно регистрируется в виде первой производной $I'(\omega; \omega_0)$ от выражения (3) по ω , имеем

$$I'(\omega; \omega_0) \propto -\frac{2H_1 T_2^3 (\omega - \omega_0)}{[s + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2]^2}. \quad (4)$$

Ширина и амплитуда спектра ЭПР, определяемого формулой (4), даются следующими выражениями:

$$\Delta\omega_{pp} = \frac{2}{T_2} \sqrt{\frac{s}{3}}, \quad (5a)$$

$$I_{EPR} = \frac{9}{4\sqrt{3}} \frac{H_1 T_2^2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{3/2}} = \frac{a\sqrt{P_{mw}}}{(1 + bP_{mw})^{3/2}}, \quad (5b)$$

где параметры a и b определяют положение максимума на кривой $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$:

$$P_{mw}^{max} = \frac{1}{2b}, \quad I_{EPR}^{max} = \frac{2a}{\sqrt{27b}}. \quad (6)$$

Выражения (1) и (3)–(5) справедливы для однородного уширения линии ЭПР, обусловленного конечным временем жизни спиновых центров в возбужденном состоянии. В то же время, линия ЭПР пористого кремния неоднородно уширена и может быть описана распределением Гаусса [16]:

$$N(\Delta\omega) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta\omega T_2^*}{2}\right)^2\right],$$

где $1/T_2^* = \sqrt{\langle(\Delta\omega)^2\rangle}$ — среднее квадратичное отклонение частоты ларморовой прецессии в объеме образца. Тогда экспериментально наблюдаемый спектр ЭПР можно описать следующим выражением [16]:

$$I^{real}(\omega; \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega) N(\Delta\omega) d\Delta\omega, \quad (7)$$

где $I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega)$ представляет собой однородно уширенный спектр и определяется формулой (3).

Анализ выражения (7) показывает, что изменения характеристик (например, амплитуды) спектра $I(\omega; \omega_0 + \Delta\omega)$ влекут за собой соответствующие изменения характеристик $I^{real}(\omega; \omega_0)$, т. е. наблюдается взаимно однозначная корреляция этих спектров. Поэтому, чтобы не усложнять расчет, для аппроксимации зависимостей $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ для микро-ПК в вакууме и в кислороде без подсветки использовалось выражение (5б) с подгоночными параметрами a и b , справедливое для однородно уширенного спектра. При этом наблюдается неплохое соответствие между расчетными кривыми и экспериментальными данными (рис. 4). Были найдены следующие значения подгоночных параметров: для образца в вакууме $a_v = 0.09$ отн. ед., $b_v = 0.4$ мВт⁻¹; для образца в кислородной среде в темновых условиях $a_d = 0.10$ отн. ед., $b_d = 1.1 \cdot 10^{-3}$ мВт⁻¹. Согласно формулам (6), кривая насыщения $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ принимает свое максимальное значение при $P_{mw}^{max} = 1.25$ мВт для микро-ПК в вакууме и при $P_{mw}^{max} = 450$ мВт для пористого кремния в кислороде.

Аппроксимация зависимости $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ образцов пористого кремния в кислороде при освещении осуществлялась суммой кривых насыщения для пористого кремния в кислородной среде в темноте и в вакууме (рис. 4): $I_{EPR}^{light} = \alpha I_{EPR}^{vac} + \beta I_{EPR}^{dark}$. В данном выражении величина α определяет долю нанокристаллов, участвующих в фотосенсибилизации кислорода, а оставшаяся часть β — долю нанокристаллов, не принимающих участия в этом процессе ($\alpha + \beta = 1$). Действительно, нанокристаллы кремния с размерами, не превышающими 2–4 нм, являются донорами энергии для триплетных молекул кислорода, поскольку содержат экситоны вследствие квантового размерного эффекта. Поэтому их поверхность при освещении покрыта, в основном, молекулами ¹O₂, не дающими вклада в парамагнитную релаксацию. Другая часть нанокристаллов (с большими размерами), как и в случае мезо-ПК (см. выше), не дает вклада в фотосенсибилизацию кислорода, что эквивалентно случаю релаксации *P*_b-центров в атмосфере молекул ³O₂ в темновых условиях. Из сказанного следует, что α определяет также процент молекул кислорода, перешедших из триплетного в синглетное состояние. Наилучший результат аппроксимации получается при $\alpha = 0.41$, $\beta = 0.59$, т. е. в нашем случае примерно 41 % всех молекул кислорода переходит в синглетное состояние.

Величину α удобно выразить через экспериментальные данные. Действительно, поскольку $\alpha + \beta = 1$, то $I_{EPR}^{light} = \alpha I_{EPR}^{vac} + (1 - \alpha) I_{EPR}^{dark}$, откуда

следует, что

$$\alpha = \frac{I_{EPR}^{dark} - I_{EPR}^{light}}{I_{EPR}^{dark} - I_{EPR}^{vac}}. \quad (8)$$

Величина α , рассчитанная по формуле (8) при больших значениях P_{mw} , является показателем доли кислорода, перешедшего в синглетное состояние при освещении слоев микро-ПК. Например, используя данные рис. 4, имеем $\alpha = 0.42$ при $P_{mw} = 200$ мВт, что практически совпадает со значением $\alpha = 0.41$, полученным при аппроксимации экспериментальных данных рис. 4 теоретическими кривыми, рассчитанными с использованием выражения (5б). Таким образом, значительная доля (около 40 %) молекул триплетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов кремния может перейти в синглетное состояние. Учитывая исходную концентрацию триплетного кислорода в порах кремния, составляющую $2.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ при $p_{O_2} = 1$ бар (число Авогадро, деленное на молярный объем), величину α можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул 1O_2 , которая составила $1.1 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

3.2. Исследование фотосенсибилизации молекул кислорода методом импульсного ЭПР

Поскольку в основе рассмотренной в предыдущем пункте ЭПР-диагностики генерации молекул 1O_2 в ансамблях нанокристаллов кремния лежит изменение времен релаксации спиновых центров, методом импульсного ЭПР, основанным на явлении «спиновой эхо» [16, 17], были измерены времена релаксации спиновых центров T_1 и T_2 в исследуемых образцах. Отметим, что время T_1 характеризует возвращение параллельной постоянному магнитному полю компоненты полной намагниченности образца к своему равновесному тепловому значению M_0 , поэтому его также называют временем продольной релаксации. Время T_2 характеризует релаксацию поперечной составляющей намагниченности до нуля, которая не влияет на общую зеемановскую энергию спинов, но определяет ширину линии ЭПР. Для T_1 и T_2 можно записать следующие выражения [13]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \gamma^2 \left[\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}, \\ \frac{1}{T_2} &= \gamma^2 \left[\tau_c \overline{H_z^{*2}} + \frac{1}{2} \left(\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где H_x^* , H_y^* , H_z^* представляют собой компоненты флуктуирующего магнитного поля $\mathbf{H}^*(t)$. Поле $\mathbf{H}^*(t)$ нарушает закономерную прецессию спина в

постоянном поле и вызывает экспоненциальное затухание компонент спинового вектора \mathbf{S} с временами T_1 и T_2 . Предполагается, что $\mathbf{H}^*(t)$ имеет среднее значение, равное нулю, и флуктуирует с характеристическим временем корреляции τ_c [13].

Анализ системы уравнений (9) показывает, что времена релаксации связаны соотношением

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \quad (10)$$

В данном выражении $1/T_2$ есть ширина линии ЭПР в отсутствие насыщения СВЧ-излучением, которая характеризует однородное уширение зеемановских энергетических уровней. Это уширение обусловлено двумя факторами: временем жизни T_1 спина в возбужденном состоянии (вклад $1/2T_1$) и временем T_2' , характеризующим взаимодействия, уширяющие линию ЭПР, но не приводящие к перевороту спина, поскольку зависят только от параллельной постоянному магнитному полю \mathbf{H}_0 компоненты H_z^* флуктуирующего магнитного поля.

В нашем случае $\mathbf{H}^*(t)$ обусловлено анизотропией g -фактора спинового центра в пористом кремнии и флуктуацией дипольного момента физосорбированных на поверхности нанокристаллов кремния молекул триплетного кислорода. В первом случае взаимодействие P_b -центров с фононами посредством спин-орбитального взаимодействия можно представить как взаимодействие спинового центра с меняющимся случайным образом магнитным полем. Этот тип релаксации преобладает в вакууме. В случае присутствия триплетного кислорода на поверхности нанокристалла вблизи P_b -центра доминирует механизм магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов P_b -центра и молекулы 3O_2 . В результате P_b -центры оказываются в магнитном поле, наводимом осциллирующим магнитным моментом физосорбированных молекул 3O_2 . Именно данный тип релаксации доминирует в кислородосодержащей среде и обуславливает возрастание амплитуды спектра ЭПР в атмосфере кислорода по сравнению с вакуумом (рис. 1). При этом время жизни T_1 P_b -центра в возбужденном состоянии, и, следовательно, время T_2 , будет уменьшаться в атмосфере кислорода (см. выражение (10)). Действительно, как следует из экспериментальных данных, полученных методом импульсного ЭПР, указанная тенденция имеет место. На рис. 5 представлены кривые релаксации продольной (а) и поперечной (б) составляющих полной намагниченности образцов микро-ПК с характерными временами соответственно T_1 и T_2 . Отметим, что в пористом крем-

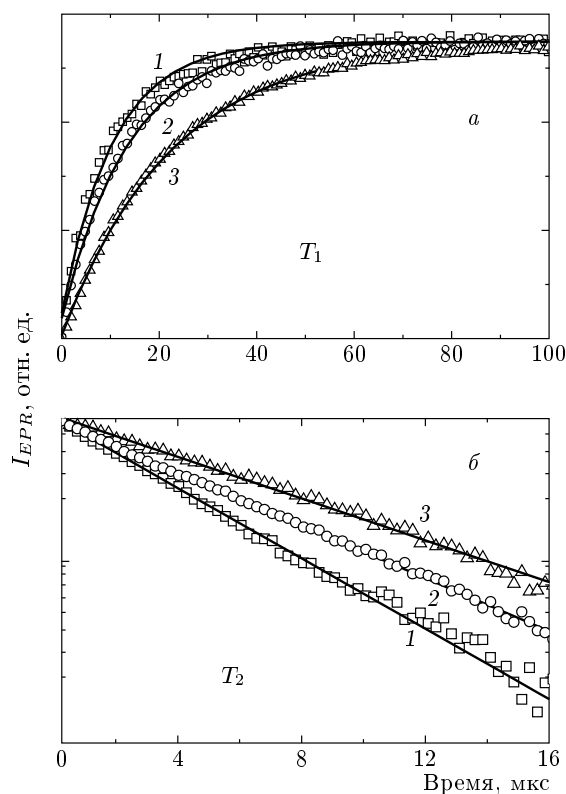


Рис. 5. Кинетики релаксации продольной (а) и поперечной (б) составляющих полной намагниченности образца для микро-ПК в кислороде ($p_{O_2} = 1$ бар) без освещения (1) и при его наличии (2), а также в вакууме ($p = 10^{-6}$ бар) (3). Экспериментальные точки аппроксимированы экспонентами

нии полная намагниченность образца является суммой вкладов спиновых моментов от всех P_b -центров. Для определения времен проводилась аппроксимация экспериментальных кривых зависимостями типа $M_0(1 - 2 \exp(-t/T_1))$ и $M_0 \exp(-t/T_2)$, что позволило получить соответственно значения T_1 и T_2 [16]. Погрешность измерений составила 5–7%. Полученные таким образом времена парамагнитной релаксации для микро-ПК представлены в табл. 1. Видно, что при освещении образцов микро-ПК в кислороде время T_1 растет и, соответственно, T_2 также увеличивается (табл. 1). Наблюдаемый рост времен релаксации спиновых центров свидетельствует о переходе части молекул кислорода из парамагнитного триплетного (участвующего в процессе диполь-дипольной релаксации спинов) в диамагнитное синглетное состояние при фотосенсибилизации кислорода на поверхности кремниевых нанокристаллов. Таким образом, данные, полученные методом им-

пульсного ЭПР, подтверждают наличие генерации молекул 1O_2 при фотовозбуждении нанокристаллов в слоях микро-ПК.

В мезо-ПК вариации времен релаксации спиновых центров при освещении образцов в кислороде в пределах ошибки измерений не наблюдаются (табл. 1), что свидетельствует об отсутствии генерации синглетного кислорода в мезо-ПК и согласуется с данными, полученными методом ЭПР в режиме воздействия непрерывным СВЧ-излучением (см. п. 1).

Наряду с микро- и мезо-ПК методом импульсного ЭПР для сравнения были также исследованы образцы *c*-Si. Величины T_1 при измерении в вакууме для указанных образцов представлены в табл. 1. Отметим, что величина T_1 для *c*-Si согласуется со значениями, известными из литературных источников [18]. Для кремниевых нанокристаллов значения T_1 определены впервые. Анализ времен T_1 для всех исследуемых образцов позволил выявить следующую тенденцию: процесс спин-решеточной релаксации замедляется для микро-ПК по сравнению с мезо-ПК и *c*-Si. В свою очередь, в мезо-ПК величина T_1 больше, чем в *c*-Si (табл. 1). Замедление спин-решеточной релаксации при понижении размерности структуры может быть обусловлено уменьшением эффективности электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах кремния по сравнению с объемной фазой данного материала. Действительно, при понижении размерности объект фононный спектр претерпевает существенные изменения, одним из которых является частичное вырождение фононных мод [19, 20]. Это, в свою очередь, оказывает влияние на характер взаимодействия электронов и фононов, ограниченных в наноструктурах, и, в частности, приводит к уменьшению эффективности передачи энергии от возбужденных спинов решетке.

3.3. ЭПР-спектроскопия молекулярного кислорода

На рис. 6 представлены спектры ЭПР молекул 3O_2 в порах микро-ПК. Отметим, что исследование триплетного кислорода методом ЭПР осуществляется в миллиметровом (Q) диапазоне СВЧ-излучения вследствие значительной ширины (около 10 кГц) спектра ЭПР 3O_2 (из-за малого времени жизни в возбужденном состоянии [21]). Наличие нескольких линий в спектре ЭПР (рис. 6) обусловлено сильным взаимодействием вращательного K и спинового S моментов импульса молекулы кислорода. Полный момент J принимает значения K , $K \pm 1$

Таблица 1. Времена релаксации спиновых центров (в микросекундах) на поверхности исследуемых образцов в вакууме и кислороде

		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
<i>c</i> -Si	T_1	4.5 ± 0.3	—	—

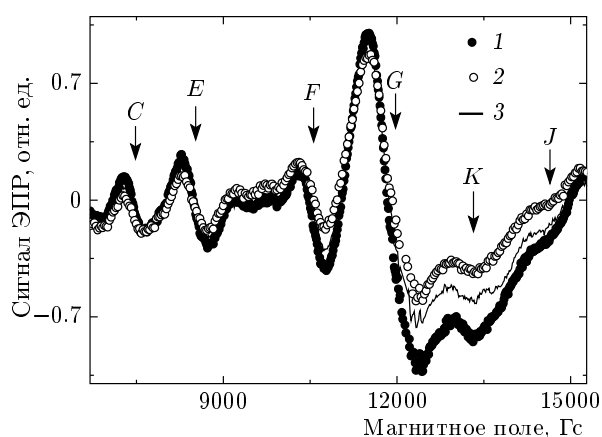


Рис. 6. Спектры ЭПР молекулярного кислорода в слоях микро-ПК в темноте (1), при освещении (2) и спустя 5 мин после окончания освещения (3). Измерения выполнялись при $P_{mw} = 200$ мВт, $I_{exc} = 650$ мВт/см² и $p_{O_2} = 0.5$ бар

(поскольку $S = 1$). При измерении обычно детектируются 6 линий ЭПР, обозначаемых как *C*, *E*, *F*, *G*, *K*, *J* и обладающих наибольшей интенсивностью [21]. Они соответствуют следующим магнитным дипольным переходам $J, M_J \rightarrow J', M'_J$: $\{1, -1 \rightarrow 1, 0\}(C)$; $\{2, 1 \rightarrow 2, 2\}(E)$; $\{2, 0 \rightarrow 2, 1\}(F)$; $\{6, -2 \rightarrow 4, -1\}(G)$; $\{2, -1 \rightarrow 2, 0\}(K)$; $\{2, 1 \rightarrow 2, 2\}(J)$.

Как видно на рис. 6, происходит уменьшение амплитуды спектра ЭПР при освещении образца, что свидетельствует об уменьшении концентрации триплетного кислорода. Полученные данные можно объяснить переходом молекул кислорода в синглетное состояние и можно рассматривать как прямое доказательство генерации молекул ¹O₂ в слоях микро-ПК. Отметим, что наблюдается лишь частичная обратимость амплитуды сигнала ЭПР после выключения освещения по сравнению с исходным спек-

тром ЭПР (до освещения) (рис. 6). Это можно объяснить тем, что значительная доля молекул ¹O₂ перешла из пор образца в замкнутый объем измерительной ампулы, т. е. в газовую среду, в которой время жизни синглетного состояния увеличивается примерно до 50 мин по сравнению с примерно 500 мкс в порах кремния [6].

Поскольку площадь под линией ЭПР пропорциональна числу спиновых центров, легко оценить долю образующегося синглетного кислорода: $\alpha = 1 - S_{light}/S_{dark}$, где S_{light} и S_{dark} — площади под линиями ЭПР молекул ³O₂ соответственно при освещении и в его отсутствии. Таким образом, примерно 30 % молекул кислорода при фотовозбуждении нанокристаллов в слоях микро-ПК перешло в синглетное состояние. Отметим, что аналогичные эксперименты с мезо-ПК показали отсутствие изменений в амплитуде спектра ЭПР триплетного кислорода в порах мезо-ПК, что свидетельствует об отсутствии генерации молекул ¹O₂ в данном материале (ср. с пп. 1 и 2).

3.4. Исследование магнитного диполь-дипольного взаимодействия молекул кислорода со спиновыми центрами на поверхности пористого кремния

В предыдущих разделах полагалось, что во взаимодействии спинов молекул кислорода и *P_b*-центров доминирует магнитный диполь-дипольный механизм:

$$H_z^* = \pm \frac{\gamma \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (11)$$

где θ — угол между направлением постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 (ось *z*) и радиус-вектором \mathbf{r} , по модулю равным расстоянию между спинами. Для среднего квадрата компоненты H_z^* имеем

$$\overline{H_z^{*2}} = \langle H_z^{*2} \rangle = \frac{4}{5} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^6}, \quad (12)$$

где использована эргодическая гипотеза о равенстве среднего по времени $\overline{H_z^{*2}}$ среднему по распределению $\langle H_z^{*2} \rangle$ (в данном случае равновероятному распределению по всем направлениям магнитного момента молекул $^3\text{O}_2$). Согласно системе уравнений (9) и выражению (10) время T'_2 определяется следующим образом:

$$\frac{1}{T'_2} = \gamma^2 \tau_c \overline{H_z^{*2}} = \frac{4}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 \tau_c}{r^6}, \quad (13)$$

откуда среднее расстояние адсорбированной молекулы $^3\text{O}_2$ до P_b -центра есть:

$$r = \left(\frac{4}{5} \gamma^4 \hbar^2 T'_2 \tau_c \right)^{1/6} = \left(\frac{4}{5} \gamma^4 \hbar^2 \tau_c \frac{2T_1 T_2}{2T_1 - T_2} \right)^{1/6}. \quad (14)$$

Подставляя численные значения входящих в выражение (14) величин для микро-ПК в атмосфере кислорода ($\gamma = 1.76 \cdot 10^7$ рад/Гс·с, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, $T'_2 = 5.9 \cdot 10^{-6}$ с, $\tau_c = 10^{-10}$ с), получим оценку среднего расстояния между адсорбированной молекулой $^3\text{O}_2$ и оборванной связью кремния: $r = (19 \pm 2)$ Å. Рассмотрим следующую упрощенную модель конфигурации связей для молекулы O_2 на поверхности частично окисленного кремниевого нанокристалла: $\text{O}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \bullet \text{Si}-\text{Si}-$ (тремя точками обозначена водородная связь, жирной точкой — P_b -центр), см., например, [22, 23]. Длины соответствующих связей представлены в табл. 2 [24–26]. Для рассматриваемой конфигурации сумма длин связей составляет около 10 Å, что согласуется с вычисленным значением среднего расстояния молекулы $^3\text{O}_2$ до дефекта. Отметим, что представленная конфигурация связей справедлива для молекулы кислорода, находящейся непосредственно над спиновым центром на поверхности кремниевого нанокристалла. В то же время более удаленные молекулы триплетного кислорода также дают вклад в парамагнитную релаксацию P_b -центров, т. е. влияют на времена релаксации T_1 и T_2 , и, соответственно, на величину среднего радиуса диполь-дипольного взаимодействия спиновых центров с молекулами $^3\text{O}_2$ (см. выражение (14)).

Полученная оценка среднего расстояния между молекулой кислорода и оборванной связью кремния свидетельствует о том, что магнитное диполь-дипольное взаимодействие с достаточной степенью точности описывает механизм взаимодействия молекул кислорода с P_b -центрами.

Таблица 2. Длины химических связей некоторых атомарных групп и длина водородной связи

Связь	Длина связи, Å
Si–Si	2.35
Si–H	1.48
Si–O	1.63
O–O	1.48
–O–H \cdots O (водородная)	1.60–2.00

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭПР-спектроскопии исследован процесс генерации синглетного кислорода и определена его концентрация при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов в слоях микро-ПК. Показано, что значительная часть (около 40%) молекул триплетного кислорода может перейти в синглетное состояние в процессе фотосенсибилизации молекул кислорода в ансамблях кремниевых нанокристаллов. Зафиксировано увеличение времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации спиновых центров при освещении образцов в атмосфере кислорода, что объясняется уменьшением эффективности диполь-дипольного взаимодействия оборванных связей кремния и молекул триплетного кислорода вследствие перехода части последних в возбужденное (диамагнитное) состояние. Показано, что амплитуда спектра ЭПР триплетного кислорода в порах кремния уменьшается при фотовозбуждении образцов, что свидетельствует об образовании синглетного кислорода. Обнаружен эффект замедления спин-решеточной релаксации оборванных связей кремния в пористом кремнии по сравнению с c -Si. Дано качественное объяснение данного эффекта, учитывающее изменение электрон-фононного взаимодействия в наноструктурах кремния. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов молекулярного кислорода для биомедицинских применений.

Авторы благодарны П. К. Кашкарову за плодотворные дискуссии.

Работа проведена в рамках 6-й рамочной программы Европейского Союза (проект FP6-STRP PSY-NANO-SI, контракт NMP4-СТ-2004-013875) и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ

им. М. В. Ломоносова. Е. А. К. благодарна за финансовую поддержку грантом Президента РФ (№ MD-4389.2008.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavese, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
2. D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137401-1 (2002).
3. L. Packer and H. Sies, *Singlet Oxygen, UV-A, and Ozone*, Academic Press, London (2000).
4. B. Halliwell and J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford (2006).
5. N. I. Krinsky, in *Singlet Oxygen*, ed. by H. N. Wasserman and R. W. Murray, Academic Press, New York (1979), Vol. 40, p. 597.
6. E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner et al., *Phys. Rev. B* **68**, 115405-1 (2003).
7. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
8. E. A. Konstantinova, V. A. Demin, V. Yu. Timoshenko et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **352**, 1156 (2006).
9. Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 65 (2007).
10. J. L. Cantin, M. Schoiswohl, H. J. Bardeleben et al., *Phys. Rev. B* **52**, R11599 (1995).
11. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970).
12. M. G. Lisachenko, E. A. Konstantinova, P. K. Kashkarov et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **182**, 297 (2000).
13. А. Керингтон, Э. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, Мир, Москва (1970).
14. R. Laiho, L. S. Vlasenko, M. M. Afanasiev et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 4290 (1994).
15. В. Бонч-Бруевич, С. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1989).
16. Н. М. Померанцев, *УФН* **65**, 1 (1958).
17. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
18. D. J. Lepine, *Phys. Rev. B* **6**, 436 (1972).
19. I. H. Cambel and P. M. Fauchet, *Sol. St. Comm.* **58**, 739 (1986).
20. И. И. Решина, Е. Г. Гук, *ФТП* **27**, 728 (1993).
21. O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev et al., *Chem. Phys.* **279**, 133 (2002).
22. Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Г. Г. Федоров, *ДАН СССР* **144**, 151 (1962).
23. В. Ф. Киселев, О. В. Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, Москва (1978).
24. T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworths, London (1958).
25. B. de V. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards **31**, Washington, DC (1970).
26. S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**, 502 (1965).