

ЭПР-диагностика фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности нанокристаллов кремния

Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров

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

Поступила в редакцию 29 ноября 2006 г.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса была использована для определения концентрации возбужденного (синглетного) молекулярного кислорода, фотосенсибилизированного кремниевыми нанокристаллами. С помощью предложенного метода количественно изучен процесс генерации синглетного кислорода в слоях пористого кремния при различных давлениях кислорода и интенсивностях возбуждающего света. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов синглетного кислорода для биомедицинских применений.

PACS: 76.30.–v, 78.67.Bf

Синглетный кислород, обозначаемый как $^1\text{O}_2$, где верхний индекс указывает мультиплетность по спину, представляет собой возбужденное состояние молекулярного кислорода, который в основном состоянии триплетен и обозначается как $^3\text{O}_2$ [1]. Высокая химическая активность синглетного кислорода используется в биохимии при разложении различных токсичных веществ и в медицине при фотодинамической терапии онкологических заболеваний [2, 3]. Отметим, что прямое оптическое возбуждение молекул кислорода запрещено правилами отбора по спиновому и орбитальному квантовому числу, поэтому для генерации молекул $^1\text{O}_2$ используются химические реакции или специальные вещества – так называемые фотосенсибилизаторы [3]. Недавно было обнаружено, что нанокристаллы кремния с диаметром порядка единиц нанометров при фотовозбуждении могут выступать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [4]. Механизм фотосенсибилизации заключается в передаче энергии экситонов, возбуждаемых светом в кремниевых нанокристаллах, к адсорбированным на поверхности последних молекулам кислорода [4, 5]. Для практического применения данного эффекта, очевидно, важно определение концентрации образующегося синглетного кислорода. В нашей работе для этой цели была выбрана спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющая исследовать взаимодействие спиновых центров на поверхности кремниевых нанокристаллов с парамагнитными молекулами триплетного кислорода [6], убыль относительного числа которых может быть таким образом измерена.

Кремниевые нанокристаллы в слоях пористого кремния (ПК) были сформированы стандартным ме-

тодом электрохимического травления монокристаллов кремния в растворе на основе плавиковой кислоты: $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ (см., например, обзор [7]). В качестве подложки использовался кристаллический кремний *P*-типа с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением $\rho = 10\text{--}20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Плотность тока составляла 50 мА/см^2 , время травления – 50 мин. После окончания процесса порообразования ПК отслаивался от подложки путем кратковременного увеличения плотности тока до 700 мА/см^2 . Средние размеры нанокристаллов, определенные по данным просвечивающей электронной микроскопии, составляли примерно 2–4 нм.

Измерения были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс). Напуск кислорода и последующая его откачка до остаточного давления $p \sim 10^{-5}$ мбар выполнялись с использованием безмасляного вакуумного оборудования. Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР светом галогеновой лампы с максимальной интенсивностью $I_{\text{exc}} \sim 2 \text{ Вт/см}^2$.

На рис.1а показаны спектры ЭПР образцов ПК в кислороде в темноте и при освещении, измеренные при малой мощности падающего СВЧ излучения $P_{mw} = 0.64 \text{ мВт}$. Параметры наблюдаемого сигнала ЭПР характерны для так называемых P_b -центров, представляющих собой ненасыщенные (оборванные) связи кремния на границе раздела Si/SiO₂ [7, 8]. Как видно из рис.1, заметного изменения амплитуды сигнала ЭПР ПК в кислороде при освещении (кривая 2а) по сравнению с темнотой (кривая 1а) не происходит. В то же время, значительная вариация ам-

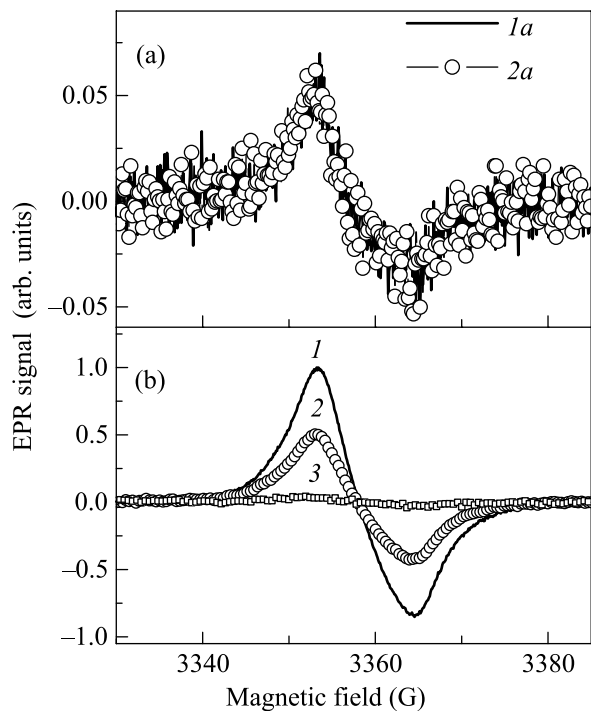


Рис.1. (а) Спектры, ЭПР ПК, измеренные при $P_{mw} = 0.64$ мВт в атмосфере кислорода в темноте (1а) и при освещении (2а). (б) Спектры ЭПР ПК в атмосфере кислорода в темноте (кривая 1) и при освещении с интенсивностью $I_{exc} = 650$ мВт/см² (кривая 2), а также в вакууме (кривая 3), измеренные при $P_{mw} = 200$ мВт

плитуды сигнала ЭПР ПК в аналогичных условиях регистрируется при $P_{mw} = 200$ мВт (рис.1б, сравни кривые 1 и 2). Известно, что при достаточно большой интенсивности микроволнового излучения его поглощение P_b -центрами насыщается, что выражается в уменьшении амплитуды сигнала ЭПР [8]. Именно такой эффект наблюдался в наших измерениях для ПК в вакууме (рис.1б, кривая 3). Отметим, что релаксация P_b -центров из возбужденного состояния в основное в случае, когда образцы ПК находятся в вакууме, происходит посредством передачи энергии фононам кристаллической решетки. В то же время, при нахождении ПК в атмосфере кислорода магнитные диполи молекул 3O_2 , адсорбированных на поверхности кремниевых нанокристаллов, взаимодействуют с магнитными моментами возбужденных P_b -центров, обуславливая их быструю релаксацию в основное состояние. В результате время релаксации P_b -центров для ПК в атмосфере кислорода уменьшается, эффект насыщения поглощения микроволнового излучения ослабляется, и, как результат, амплитуда сигнала ЭПР значительно возрастает (рис.1б, кривая 1). При освещении слоев ПК, находящихся

в атмосфере кислорода, происходит фотосенсибилизация молекул 1O_2 и, следовательно, концентрация молекул 3O_2 уменьшается. Это в свою очередь приводит к увеличению времени релаксации P_b -центров, в результате чего амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рис.1б, кривая 2).

Проанализируем в широком диапазоне влияние мощности СВЧ излучения на возможность детектирования процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода. На рис.2 показаны зависимости амплиту-

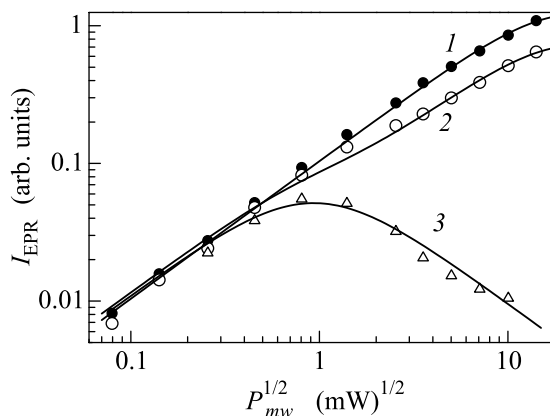


Рис.2. Кривые $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$ для ПК в кислороде в темноте (кривая 1), в кислороде при освещении (кривая 2) и в вакууме (кривая 3). Аппроксимационные зависимости получены с использованием выражения (1); $I_{exc} = 650$ мВт/см², $p = 1$ бар

ды сигнала ЭПР P_b -центров в ПК от корня из мощности СВЧ излучения $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$. Видно, что при малой мощности микроволнового излучения зависимости $I_{EPR}(\sqrt{P_{mw}})$, полученные для ПК, находящегося в вакууме и в кислороде в темноте и при освещении, совпадают, а при большой мощности СВЧ значительно расходятся вследствие эффекта насыщения.

Для количественного анализа полученных зависимостей выражение для амплитуды сигнала ЭПР можно записать в виде [9]

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

где H_1 – амплитуда напряженности магнитного поля СВЧ волны; T_1 – время продольной или спин-решеточной релаксации, характеризующее скорость установления равновесного распределения спинов парамагнитных центров по зеемановским уровням энергии; T_2 – время поперечной или спин-спиновой релаксации, характеризующее скорость установления равновесия внутри системы спинов, то есть характеризующее релаксацию компоненты полной

намагниченности образца, поперечной постоянному магнитному полю, до нуля; γ – гиромагнитное отношение для электрона. В формуле (1) используется очевидное соотношение $\sqrt{P_{mw}} \propto H_1$. Коэффициенты a и b зависят от времен релаксации и могут быть использованы для аппроксимации зависимости $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{mw}})$.

Отметим, что выражение (1) справедливо для однородно уширенной линии ЭПР. В случае P_b -центров в ПК линия ЭПР неоднородно уширена вследствие анизотропии g -фактора [7, 8]. Поскольку изменения в амплитуде однородно уширенной линии ЭПР влекут за собой пропорциональные изменения неоднородно уширенной линии, чтобы не усложнять расчет для аппроксимации зависимостей $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{mw}})$ для ПК в вакууме и в кислороде в темноте использовалось выражение (1) с подгоночными коэффициентами a и b , определяющими положение максимума зависимостей $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{mw}})$. При этом наблюдается хорошее соответствие между расчетными кривыми и экспериментальными данными (рис.2). Однако поскольку в слоях ПК присутствуют как нанокристаллы, на поверхности которых происходит фотосенсибилизация молекул $^1\text{O}_2$, так и нанокристаллы, не дающие вклад в генерацию синглетного кислорода [4, 5], то зависимость $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{mw}})$ для ПК, освещаемого в кислороде, необходимо аппроксимировать суммой кривых $I_{\text{EPR}}(\sqrt{P_{mw}})$ для ПК, находящегося в вакууме и в кислородной среде в темноте:

$$I_{\text{EPR}}^{\text{light}} = \alpha \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{vac}} + \beta \cdot I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}, \quad (2)$$

где коэффициенты α и β задают доли нанокристаллов, участвующих в фотосенсибилизации синглетного кислорода и не принимающих участия в этом процессе, соответственно. При этом, очевидно, выполняется соотношение $\alpha + \beta = 1$. Используя данные рис.2, имеем: $\alpha = 0.46$, $\beta = 0.54$, то есть 46% всех молекул кислорода переходит в синглетное состояние. Выражение для α можно представить также в виде:

$$\alpha = \frac{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{light}}}{I_{\text{EPR}}^{\text{dark}} - I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}}. \quad (3)$$

На рис.3 показана зависимость коэффициента α , рассчитанного по формуле (3) по данным рис.2, от уровня падающей на образец мощности СВЧ излучения. При $P_{mw} \rightarrow 0$ сначала исчезает различие между $I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}$ и $I_{\text{EPR}}^{\text{light}}$, а затем – и между $I_{\text{EPR}}^{\text{dark}}$, $I_{\text{EPR}}^{\text{light}}$ и $I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}$, что соответствует совпадению сигналов ЭПР при малой мощности СВЧ излучения (рис.1а). Таким образом, коэффициент α при указанных величинах P_{mw} уже не является показателем доли кислорода, перешедшего в синглетное состояние при освещении слоев

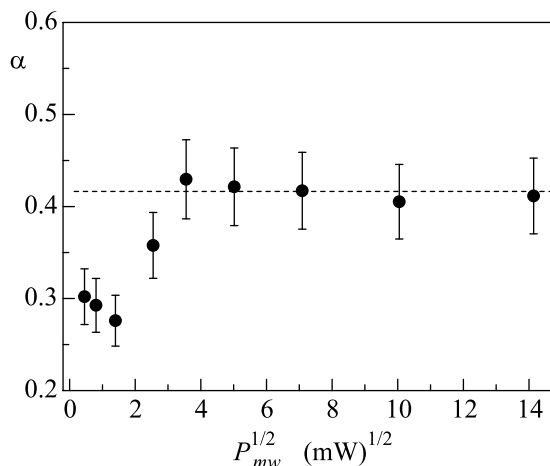


Рис.3. Зависимость величины α , рассчитанной по формуле (3), от мощности падающего СВЧ излучения. Прямая пунктирная линия указывает среднее значение α при больших значениях P_{mw} . $I_{\text{exc}} = 650 \text{ мВт/см}^2$, $p = 1 \text{ бар}$

ПК. При больших значениях величина P_{mw} практически постоянна и равна 0.42 (рис.3), что довольно близко к полученному выше значению $\alpha = 0.46$.

Эффективность генерации молекул $^1\text{O}_2$, очевидно, зависит от количества молекул $^3\text{O}_2$, окружающих нанокристалл кремния. На рис.4а представлены зависимости амплитуды сигнала ЭПР от давления кислорода (p) для слоев ПК в темноте и при освещении. Кривая для образца в кислороде при освещении по-прежнему описывается выражением (2), но при этом величины α и β теперь сами являются функциями p . Действительно, при увеличении концентрации молекул кислорода, окружающих нанокристалл, уменьшается время передачи энергии молекуле $^3\text{O}_2$ от экситона [5]. При этом время релаксации $^1\text{O}_2$ не меняется (прямой синглет-триплетный обмен энергией между молекулами кислорода запрещен по спину). Следовательно, возрастает доля молекул $^1\text{O}_2$, адсорбированных на поверхности нанокристаллов кремния. В то же время, эта доля определяется величиной (см. выше), чем и обуславливается зависимость α от p .

Используя выражение (3), можно выразить значение α через экспериментальные данные, представленные на рис.4а. В качестве $I_{\text{EPR}}^{\text{vac}}$ выбиралось значение амплитуды сигнала ЭПР при $p = 10^{-5}$ мбар. Полученную таким образом зависимость доли фотосенсибилизированных молекул $^1\text{O}_2$ от величины p можно пересчитать непосредственно в концентрацию молекул $^1\text{O}_2$ (N_{SO}), учитывая исходную концентрацию триплетного кислорода $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $p = 1 \text{ бар}$

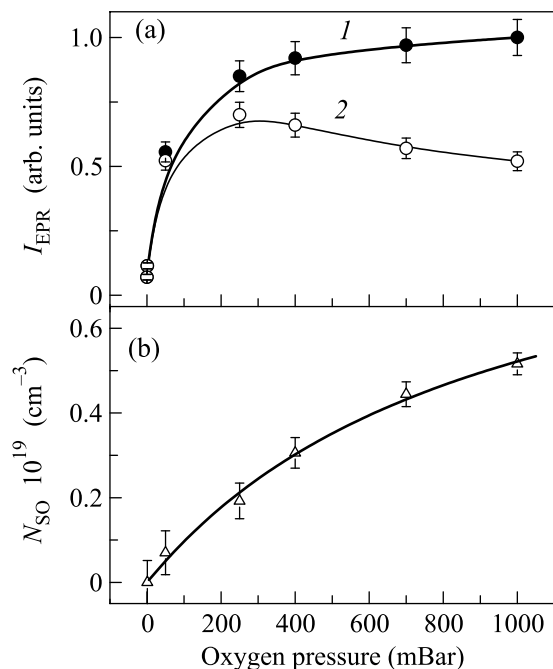


Рис.4. (а) Зависимость амплитуды спектров ЭПР образцов ПК от величины p в темноте (кривая 1) и при освещении (кривая 2). (б) Зависимость концентрации фотосенсибилизированных в слоях ПК молекул $^1\text{O}_2$ от p . $I_{\text{exc}} = 650 \text{ мВт/см}^2$, $P_{\text{mw}} = 200 \text{ мВт}$

(число Авогадро, деленное на молярный объем). Данный результат представлен на рис.4б. Таким образом, значительная часть ($\sim 40 - 50\%$) молекул триплетного кислорода может перейти в синглетное состояние (рис.4б).

Увеличение интенсивности освещения нанокристаллов ПК приводит к росту количества фотосенсибилизированных на поверхности нанокристаллов кремния молекул $^1\text{O}_2$ [5], и, как результат, амплитуда сигнала ЭПР уменьшается (рис.5). При этом, резкое падение величины I_{EPR} наблюдается вплоть до величины $I_{\text{exc}} = 600 \text{ мВт/см}^2$, а при ее дальнейшем увеличении выходит примерно на постоянное значение. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что при указанном значении преобладающая доля молекул кислорода, покрывающих нанокристалл, находится в синглетном состоянии. На рис.5 представлена также зависимость N_{SO} от величины I_{exc} , рассчитанная по формуле (3) с учетом исходной концентрации триплетного кислорода.

Таким образом, в данной работе предложен метод ЭПР диагностики процесса генерации синглетного кислорода и определения его концентрации при фотосенсибилизации в ансамблях кремниевых нанокристаллов. Полученные данные могут иметь боль-

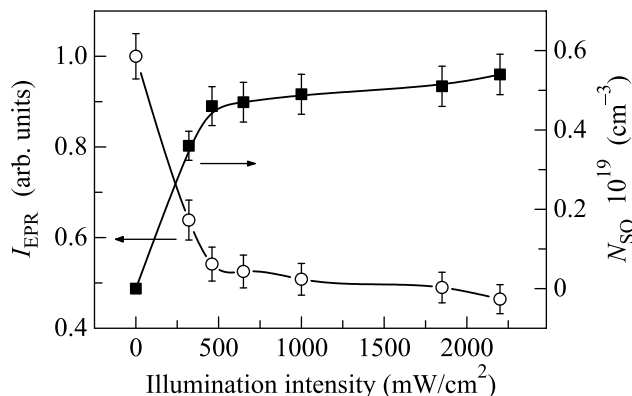


Рис.5. Зависимости амплитуды спектров ЭПР ПК и концентрации фотосенсибилизированных молекул $^1\text{O}_2$ от величины I_{exc} , измеренные при $P_{\text{mw}} = 200 \text{ мВт}$ и $p = 1 \text{ бар}$

шее значение для биомедицинских применений кремниевых нанокристаллов, в частности, при фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Работа была поддержана грантами Министерства образования и науки РФ, 6-й рамочной программой Европейского Союза (проект FP6-STRP PSY-NANO-SI, контракт # NMP4-СТ-2004-013875), ИИТАС (проект # 05-104-7656) и выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

1. L. Packer and H. Sies, *Singlet Oxygen, UV-A, and Ozone*, Academic Press, London, 2000.
2. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Sci. Publ., Sausalito, CA, 1991.
3. J. G. Moser, *Photodynamic Tumor Therapy: 2nd and 3rd Generation Photosensitizers*, Harwood Academic Publ., Amsterdam, 1998.
4. D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner et. al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137401 (2002).
5. E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner et. al., *Phys. Rev. B* **68**, 115405 (2003).
6. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, М.: "Мир", 1970. (Ch. P. Poole, *Electron Spin Resonance: comprehensive treatise on experimental techniques*, Interscience Publishers, A Division of John Wiley&Sons, New York, London and Sydney, 1967).
7. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
8. J. L. Cantin, M. Schoisswohl, H. J. Bardeleben et al., *Phys. Rev. B* **52**, R11599 (1995).
9. А. Керрингтон, А. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, М.: "Мир", 1970. (A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics*, Harper&Row, Publishers New York, Evanston and London, 1967).