

## ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ РОДАМИН-Б НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2016 А. С. Леньшин, И. В. Кавецкая, П. В. Середин,  
В. М. Кашкаров

*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
email: lenshinas@phys.vsu.ru*

Поступила в редакцию 20.04.2016 г.

**Аннотация.** В работе методами инфракрасной и фотолюминесцентной спектроскопии были исследованы особенности состава и оптических свойств образцов пористого кремния с размером пор в диапазоне 50—100 нм с осажденным на его поверхность органическим красителем Родамином-Б. Установлен преимущественно физический тип адсорбции данного красителя на поверхность  $\text{por-Si}$  и определены оптимальные технологические параметры его осаждения.

**Ключевые слова:** пористый кремний, органические красители, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний является уникальным полупроводниковым материалом. Его высокая сорбционная способность и возможность трансформации состава и морфологии поверхности пор позволяют вводить в поры различные вещества, в том числе и органические красители, для их использования в фотопреобразователях и в медицине [1]. Наночастицы, полученные посредством удаления пористого слоя с поверхности кремниевой пластины, как было установлено, могут переноситься с кровотоком в живом организме и накапливаться в опухолевых тканях. Если на поверхность таких частиц адсорбировать органический краситель, то при фотовозбуждении люминесценция красителя будет наблюдаться в зоне локализации опухоли [2]. В результате локализацию опухоли можно легко идентифицировать. Кроме того, люминесценцию красителя можно значительно усилить, если агломераты молекул красителя удастся разделить на отдельные кластеры. Поры в кремнии способствуют такому разбиению, и если существует возможность передачи возбуждения от внешнего источника в виде сгенерированных электронов в пористом слое молекулам родамина, то тогда эффективность люминесценции в такой комбинированной структуре будет усиливаться.

### МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Пористый кремний был получен по стандартной методике электрохимического травления пластин монокристаллического кремния с ориентацией (100) [3, 4], легированного фосфором, в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Толщина пористого слоя в образцах составляла 10—12 мкм. Сразу после получения образцы погружались в спиртовой раствор красителя Родамин-Б на 30 минут с последующей сушкой при комнатной температуре. Концентрация красителя в растворе варьировалась от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  моль/л.

Морфология поверхности образцов пористого кремния была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL-JSM 6380LV. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК-фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Глубина исследования с помощью данной методики образцов пористого кремния на волновых числах до  $2000 \text{ cm}^{-1}$  не превышает  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ , а в диапазоне  $2000\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$  не превышает  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Таким образом, мы получаем данные о химических связях непосредственно в пределах пористого слоя [5].

Измерения фотолюминесценции пористого кремния проводились при комнатной температуре с помощью автоматизированного спектрального комплекса, собранного на основе монохроматора МДР-23 и ФЭУ-79 работающего в режиме счета фотонов. Для возбуждения использовались лазеры с длинами волн 405 нм и 532 нм. Исследования образцов методами инфракрасной спектроскопии и фотолюминесценции производились через неделю после их получения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения скола и поверхности образцов пористого кремния, на который проводилось осаждение красителя. Размеры пор в образцах составляют ~50—100 нм

в диаметре. Поры расположены перпендикулярно поверхности пластины при толщине пористого слоя ~10 мкм.

Удельная площадь поверхности подобных образцов по данным, полученным ранее с использованием методики тепловой десорбции азота [6], составляла  $S_{уд} \approx 60 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Осаждение родамина-Б из спиртового раствора в концентрациях от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/л в течение 20 минут по данным РЭМ не привело к каким-либо существенным изменениям морфологии поверхности образцов. При этом визуально с увеличением концентрации красителя в растворе осаждения наблюдалось изменение цвета пористого кремния с оранжевого, характерного для исследуемых образцов [3, 4, 7] на красный, характерный для красителя.

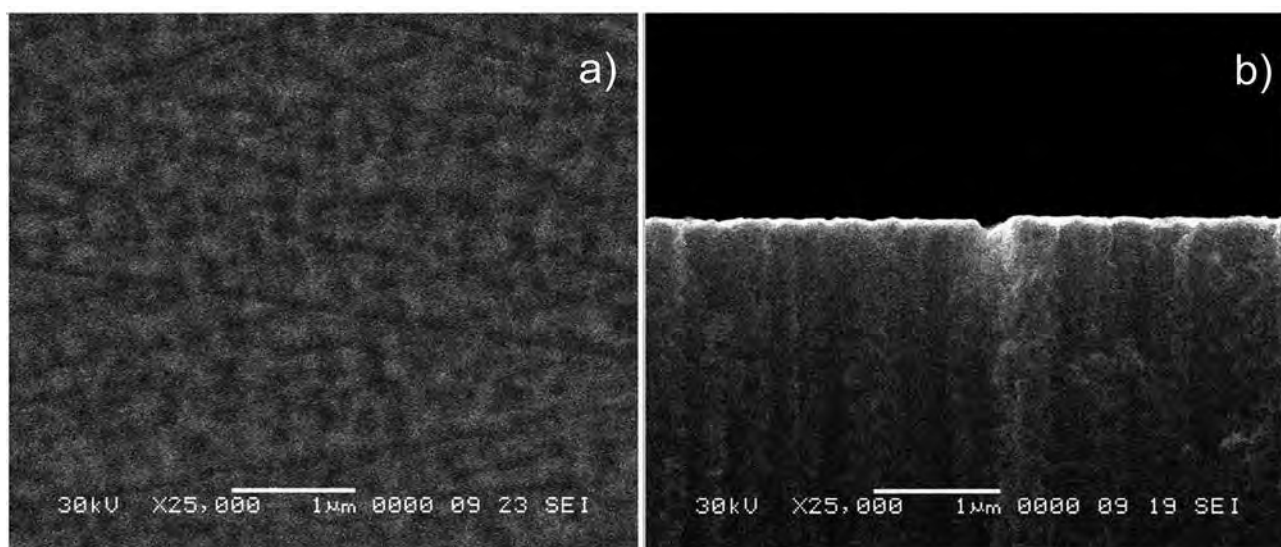


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия образцов «мезопористого» кремния: а) поверхность; б) скол

На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденным в различной концентрации родамином. На всех образцах наблюдаются полосы, характерные для пористого кремния [7, 8], это полосы, соответствующие связям Si-Si ( $616 \text{ см}^{-1}$ ), Si-O-Si ( $484, 1050\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ ), Si-H и Si-H<sub>x</sub> ( $664, 906, 2100\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$ ), O<sub>3</sub>SiH ( $843, 2250 \text{ см}^{-1}$ ), Si-OH ( $3660 \text{ см}^{-1}$ ), а также следы адсорбции CO<sub>2</sub> на поверхность пористого кремния [8].

ИК-спектр исходного красителя родамина Б (C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) имеет наиболее ярко выраженные узкие полосы в диапазоне  $1000\text{—}1750 \text{ см}^{-1}$  в основном это различные типы колебаний C-H связей, и в целом совпадает со спектром, имеющимся в Spectral Database for Organic Compounds [9].

На спектрах пористого кремния с осажденными красителями характерные для родамина особенности практически не заметны, по-видимому, по причине достаточно низкого количества молекул родамина по сравнению с материалом матрицы. После осаждения родамина по сравнению с исходной подложкой пористого кремния на всех спектрах наблюдается относительное снижение интенсивности полосы  $2120\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей связям Si-H<sub>x</sub>, увеличивается относительная интенсивность двоянной полосы, характерной для связей O<sub>3</sub>SiH и Si-H ( $840\text{—}910 \text{ см}^{-1}$ ), при этом после осаждения родамина Б пик, соответствующий колебаниям связей O<sub>3</sub>SiH становится доминирующим в данной полосе.

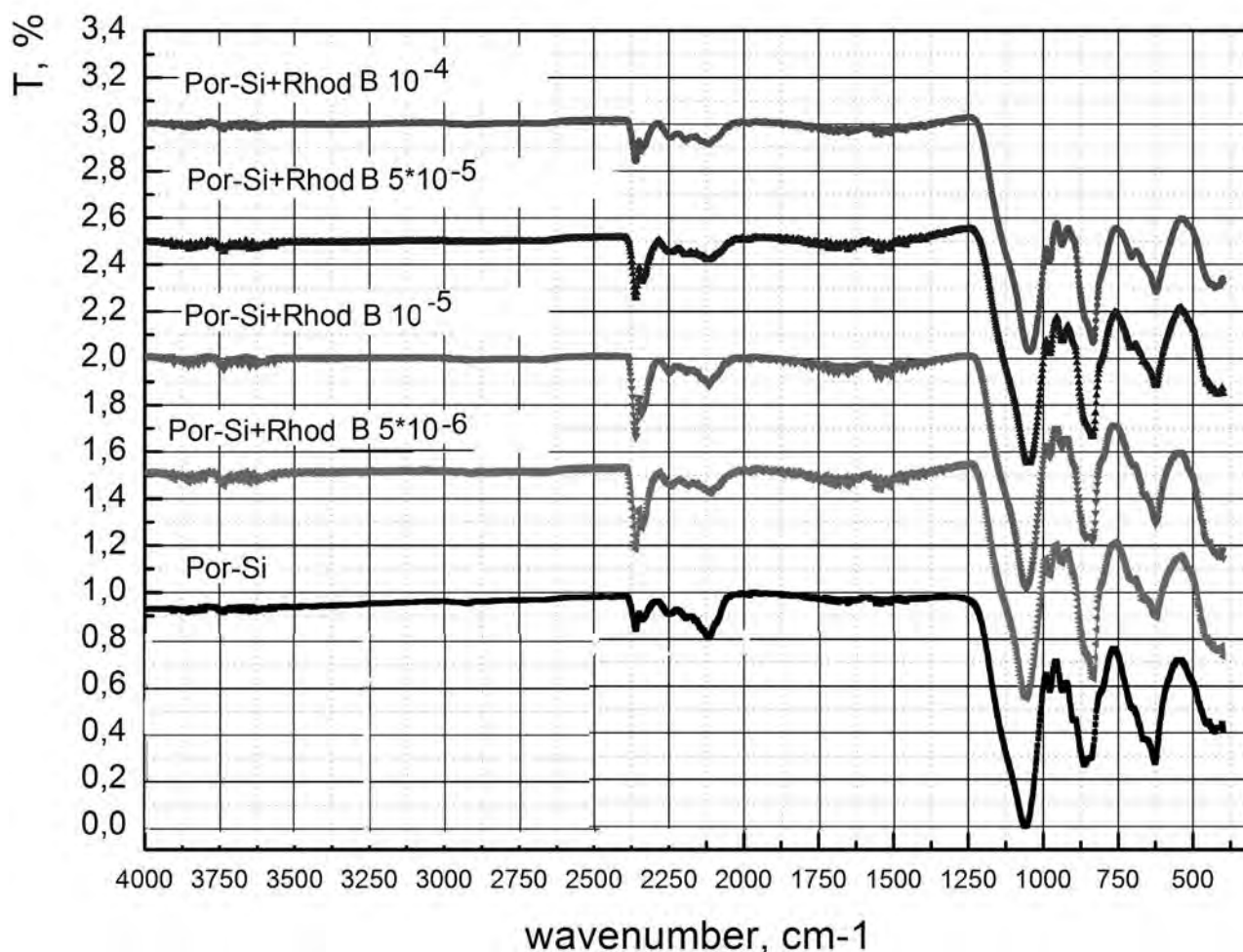


Рис. 2. ИК-спектры мезопористого кремния с осажденным красителем

Соотношение интенсивности полосы 1060—1200  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей связям Si-O-Si, к полосе 600—660  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей связям Si-Si после осаждения красителя, остается постоянным, при этом несколько увеличивается интенсивность другой полосы, соответствующей колебаниям связей кремний кислород, 460  $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, по результатам данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о достаточно малом влиянии процедуры химического осаждения красителя на состав поверхности пористого кремния, которое заключается в подокислении поверхности пористого кремния и проявляется в частичной замене связей Si-H<sub>x</sub> на связи Si-O-Si и O<sub>3</sub>SiH. При этом от концентрации красителя в растворе осаждения в пределах нашего эксперимента диапазоне практически не зависит.

Фотолюминесценция образцов пористого кремния с осажденным родамином Б исследовалась при воздействии возбуждающего излучения 405 и 532 нм. Данные длины волн, согласно литературным дан-

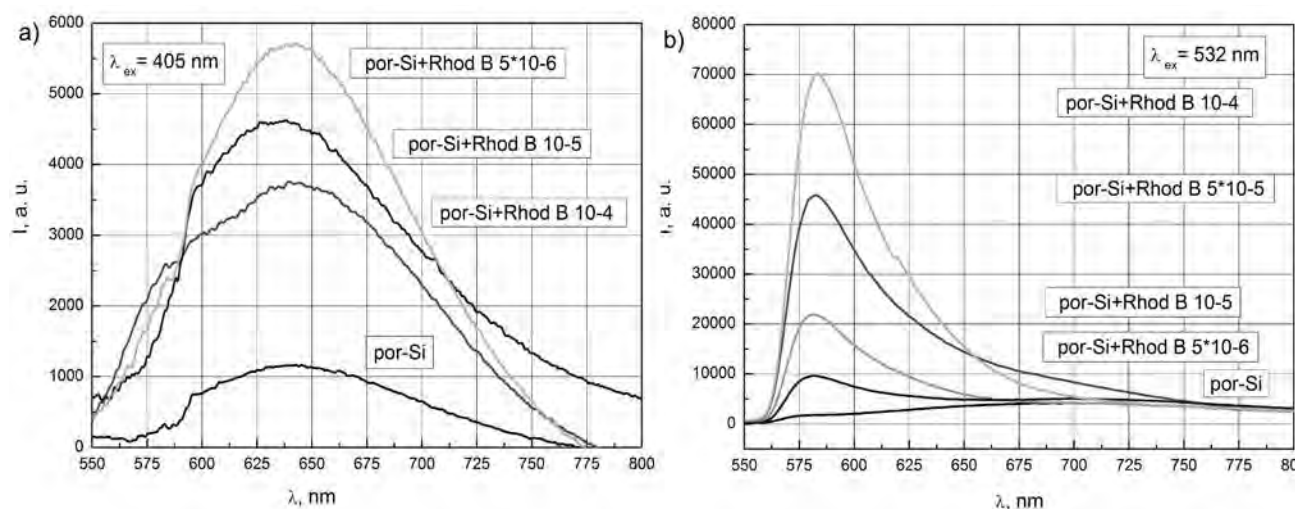
ным, оптимальны для изучения ФЛ пористого кремния (405 нм) и родамина (532 нм) [10, 11], поскольку энергия возбуждения соответствует ширине оптической щели исследуемых материалов. Спектры фотолюминесценции были исследованы в зависимости от концентрации красителя, осажденного в пористый кремний, при этом было проведено сравнение интенсивности, положения и формы спектров ФЛ образцов со спектрами исходных растворов осаждения красителя различной концентрации (от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  моль/л).

В случае мезопористого кремния возбуждение поверхности образцов с длиной волны 405 нм приводит к люминесценции с максимумом в области 650 нм, проявляющейся вследствие квантово-размерного эффекта в содержащихся в пористом слое кремниевых нанокристаллах [12], что является типичным для подобных образцов [3, 4, 7]. Осаждение родамина в пористый кремний не приводит к изменению положения максимума и формы полосы фотолюминесценции последнего, когда воз-



буждение осуществляется лазером с длиной волны 405 нм (см. рис. 3а), что, в совокупности с данными ИК спектроскопии может свидетельствовать

о преимущественно физическом характере адсорбции родамина на пористый слой без образования заметного количества химических связей.



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния с осажденным родамином Б, длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{ex}$ : а) 405 нм; б) 532 нм

При этом интенсивность фотолюминесценции образцов пористого кремния с осажденным родамином увеличивается по сравнению с исходным пористым кремнием, что может быть вызвано совокупностью факторов, например, дополнительным вкладом от люминесценции родамина в данной области (рис. 4), которая, хотя и не является основной по интенсивности частью спектра ФЛ красителя, в зависимости от концентрации молекул в растворе может меняться по интенсивности из-за их агломерации (хвост ФЛ родамина). Также свой вклад вносит изменение количества и отношения Si-H<sub>x</sub> и O<sub>3</sub>SiH связей на поверхности образцов кремния при обработке в растворе красителя, которые могут проявлять себя как центры безызлучательной рекомбинации [13, 14].

При возбуждении образцов лазером с длиной волны 532 нм (рис. 3б) спектр ФЛ пористого кремния с осажденным красителем по своей форме и положению главного максимума в области 590 нм достаточно близок к спектру ФЛ раствора Родамина Б аналогичной концентрации (рис. 4а). При этом интенсивность фотолюминесценции образцов увеличивается с увеличением концентрации раствора осаждения родамина. Наплыв 600—650 нм на спектре ФЛ образцов с осажденным красителем и раствором красителя наиболее вероятно появляется вследствие образования более крупных агломератов молекул родамина [11]. Кроме того, на

спектре ФЛ образцов с осажденным красителем также наблюдается особенность в области 675—750 нм, связанная с ФЛ от подложки пористого кремния [13, 15].

Также было установлено (рис. 4б), что в образцах пористого кремния с осажденным родамином Б аналогично растворам родамина, наблюдается рост интенсивности ФЛ с увеличением концентрации осажденного родамина от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-3</sup> моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации осажденного родамина интенсивность ФЛ падает. Мы связываем этот эффект с концентрационным тушением ФЛ Родамина Б при высоких концентрациях красителя, при котором происходит агломерация молекул родамина Б в крупные кластеры, приводящая к снижению эффективности люминесценции по сравнению с более мелкими кластерами и молекулами [11].

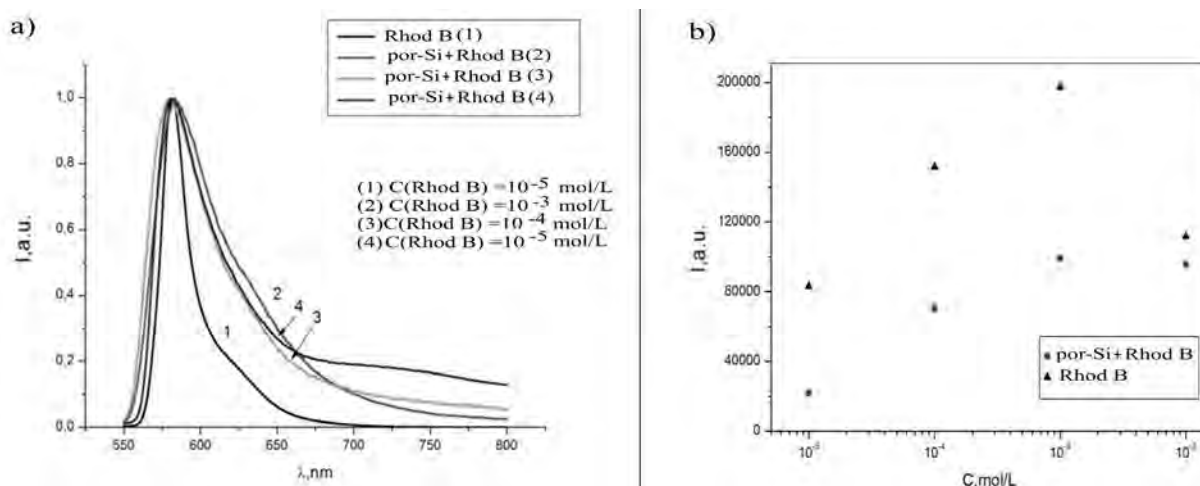
При этом интенсивность фотолюминесценции образцов пористого кремния с красителем в среднем в 2—3 раза ниже, чем интенсивность ФЛ растворов, из которых проводилось осаждение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что адсорбция родамина Б носит преимущественно физический характер и слабо влияет на состав поверхности пористого кремния, отмечаются лишь небольшие изменения связей кремний-водород, кремний-кислород-

водород. При этом положение и форма полосы люминесценции самого пористого кремния (при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм) не изменяется, однако наблюдается рост ее интенсивности. Интенсивность люминесценции образцов пористого кремния с осажденным красителем при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм растет с увеличением концентрации осаждаемого родамина до определенного предела, но положение основного пика ФЛ в этих образцах остается постоянным и соответствует основному пику ФЛ

родамина. При увеличении концентрации красителя до определенного предела (более  $10^{-3}$  моль/л) начинается уменьшение интенсивности ФЛ образцов (при возбуждении с  $\lambda=532$  нм), связанное с концентрационным тушением люминесценции красителя. Интенсивность ФЛ образцов ПК с осажденным родамином в 2—3 раза ниже, чем интенсивность ФЛ спиртового раствора красителя той же концентрации. Это обусловлено меньшей концентрацией молекул Родамина в том же объеме пор-Si, что и в спиртовом растворе красителя.



**Рис 4.** а) Нормированные спектры ФЛ образцов пор-Si с осажденным красителем из раствора с концентрациями от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л и раствора красителя с конц.  $10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{ex}}=532$  нм; б) диаграмма зависимости интенсивности пика в растворе родамина и на образцах мезопористого кремния с родамином от концентрации красителя.  $\lambda_{\text{ex}}=532$  нм

Учитывая, что нанокремний является биологически совместимым, его можно использовать как наноструктурированный контейнер для загрузки, транспортировки и эффективного высвобождения заключенных в нем молекул красителя-RhB.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014—2016 гг. (проект № 740, задание № 3.130.2014/К) и гранта президента РФ (МК-4865.2016.2).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kusová K, Cibulka O., Dohnalova K., et al. // ACS Nano, 2010, vol. 4, № 8, pp. 4495—4504.
2. Anglin E. J. *D-r of Philosophy in Chemistry Thesis*. University of California, San Diego, California, USA, 2007, 178 p.
3. Иванников С. Н., Кавецкая И. В., Кашкаров В. М., Леньшин А. С. // *Письма в ЖТФ*, 2012, т. 38, № 23, с. 77—82.

4. Кашкаров В. М., Леньшин А. С., Середин П. В., Агапов Б. Л., Ципенюк В. Н. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, № 9, с. 80—86.

5. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Середин П. В., Минаков Д. А., Агапов Б. Л., Кузнецова М. А., Мошников В. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2012, т. 46, № 8, с. 1101—1107.

6. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Голощапов Д. Л. и др. // *Неорг. матер.*, 2012, т. 48, № 10, с. 1091—1096.

7. Lenshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 30, pp. 25—30.

8. Tolstoy V. P., Chernyshova I. V., Skryshevsky V. A. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

9. *Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: <http://sdb.sdb.aist.go.jp>

10. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. // *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, № 3, pp. 909—965.

11. Светличный В. А., Бирюков А. А., Лапин И. Н., Изаак Т. И. // *Известия ВУЗов. Сер. Физика*, 2010, № 11/3, с. 69—72.

12. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, № 10, pp. 1046—1049.

13. Левицкий В.С., Леньшин А. С., Середин П. В., Теруков Е. И. // *ФТП*, 2015, т. 49, вып. 11, с. 1540—1545.

14. Kuznetsov S. N., Piculev V. B., Gardin Yu. E., Klimov I. V., Gurtov V. A. // *Phys. Rev. B.*, 1995, vol. 51, № 3, pp. 1601—1604.

15. Sailor M. J., Wu E. C. // *Adv. Funct. Mater.*, 2009, vol. 19, № 20, pp. 3195—3208.

## DISTINCTIONS OF DEPOSITION OF ORGANIC DYE RHODAMINE-B ON POROUS SILICON SURFACE

©2016 A. S. Lenshin, I. V. Kavetskaya, P. V. Seredin, V. M. Kashkarov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia

email: lenshinas@phys.vsu.ru

Received 10.02.2016

**Abstract.** Using infrared and photoluminescence spectroscopy some features of the composition and optical properties of porous silicon samples with the sizes of pores within the range of 50—100 nm and the following deposition of organic dye Rhodamine-B on its surface. It was determined that adsorption of the dye is mainly of the physical type and the optimal technological parameters of its deposition on por-Si were estimated. Luminescence intensity of porous silicon samples with the deposited dye under excitation with 532 nm irradiation increased up to a certain value with an increase of the deposited Rhodamine concentration while position of the main peak in PL spectra of these samples corresponds to the main PL peak of the dye and it remains invariable. Taking into account that nanosilicon is a biocompatible material it can be applied as a nanostructured container for the charging, targeted delivery and quite efficient release of the Rhodamine-B dye molecules incorporated inside nano-Si particles.

**Keywords:** porous silicon, organic dyes, IR-spectroscopy, photoluminescence (PL).

### REFERENCES

1. Kusová K, Cibulka O., Dohnalova' K., et al. // *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 8, pp. 4495—4504.

2. Anglin E. J. *D-r of Philosophy in Chemistry Thesis*. University of California, San Diego, California, USA, 2007, 178 p.

3. Ivannikov S. N., Kavetskaya I. V., Kashkarov V. M., Lenshin A. S. // *Pis'ma v ZhTF*, 2012, vol. 38, no. 23, pp. 77—82. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/14531>

4. Kashkarov V. M., Lenshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Tsipenyuk V. N. // *Poverkhnost'. Rentgenovskie, synkhrotronnye i neytronnye issledovaniya*, 2012, no. 9 pp. 80—86.

5. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V., et al. // *Fizika I tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductors], 2012, vol. 46, no. 8, pp. 1101—1107. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7778>

6. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Goloshchaporov D. L., et al. // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2012, vol. 48, no. 10, pp. 965—970.

7. Lenshin A. S., Seredin P. V., Agapov B. L., Minakov D. A., Kashkarov V. M. // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 30, pp. 25—30. doi:10.1016/j.mssp.2014.09.040

8. Tolstoy V. P., Chernyshova I. V., Skryshevsky V. A. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. Wiley Interscience, John Wiley&Sons, Inc., 2003.

9. *Spectral Database for Organic Compounds*. SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: <http://sdbs.db.aist.go.jp>

10. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D.J. // *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, no. 3. pp. 909—965. <http://dx.doi.org/10.1063/1.366536>

11. Svetlichyi V. A., Biryukov A.A, Lapin I. N., Isaak T. I. // *Izvestia VUZov. Ser. Fizika*, 2010, vol. 11, no. 3, pp. 69—72

12. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, no. 10, pp. 1046—1049. <http://dx.doi.org/10.1063/1.103561>

13. Levitskii V. S., Lenshin A. S., Seredin P. V., Terukov E. I. // *FTP* [Semiconductors], 2015, vol. 49, no. 11, pp. 1540—1545. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42457>

14. Kuznetsov S. N., Piculev V. B., Gardin Yu.E., Klimov I. V., Gurtov V. A. // *Phys.Rev. B.*, 1995, vol. 51, no. 3, pp. 1601—1604. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.1601>

15. Sailor M. J., Wu E. C. // *Adv. Funct. Mater.*, 2009, vol. 19, no. 20, pp. 3195—3208. DOI: 10.1002/adfm.200900535

*Леньшин Александр Сергеевич* — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

*Кавецкая Ирина Валерьевна* — к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: kavetskaya@phys.vsu.ru

*Середин Павел Владимирович* — д. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Кашкаров Владимир Михайлович* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: kash@phys.vsu.ru

*Lenshin Aleksandr S.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the of Solid State Physics and nanostructures department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

*Kavetskaya Irina V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: kavetskaya@phys.vsu.ru

*Seredin Pavel V.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Kashkarov Vladimir M.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: kash@phys.vsu.ru