

ВЛИЯНИЕ ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Д. В. Белов¹, Г. И. Успенская²

*1 — ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации, 603005, г. Нижний Новгород,
пл. Минина и Пожарского, 10/1, e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru*

*2 — ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е.
Алексеева», 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24*

Изучен процесс фотокатализа на поверхности кремния с поверхностным слоем оксида. Установлено, что при облучении поверхности кремния она приобретает бактерицидные свойства, что доказано снижением числа колониеобразующих единиц бактерий. Также, бактерицидные свойства приобретает сторона образцов, противоположная облучаемой поверхности. Предполагается, что при облучении кремния происходит фотоиндуцированная адсорбция на его поверхности молекул кислорода и воды. В подобных условиях на поверхности кремния за счет каскада реакций с участием кислорода и воды должны образовываться активные формы кислорода (АФК), специфически связанные (хемосорбированные) с поверхностью, определяющие бактерицидный эффект (гибель бактериальных клеток) как лицевой, так и противоположной стороны облучаемого образца.

Ключевые слова: кремний, Si/SiO₂, реальная поверхность, бактерицидность, бактериальные пленки, фотонное облучение, супероксидный анион-радикал O₂⁻, фотокатализ, НСТ, нитросиний тетразолий.

Введение

Явление фотокатализа на поверхности полупроводниковых материалов, таких как кремний, изучено достаточно широко [3, 4, 11, 19]. В качестве фотокаталитических систем широко применяются такие материалы, как оксиды металлов, например, ZnO, CdO, Fe₂O₃, In₂O₃, TiO₂, SnO₂, WO₃, ZrO₂, CeO₂ и др. [1, 2, 13, 14, 17, 21, 23, 28]. Эти материалы используются во многих процессах, сопряженных с фотокатализом, в том числе для очистки воды и воздуха, для уничтожения патогенной микрофлоры. Так, диоксид титана используется в качестве материала для фотокаталитической стерилизации в медицине [31]. Сочетание обработки TiO₂ с ультрафиолетовым облучением является одной из лучших на настоящее время дезинфекционных технологий, поскольку, в данном случае не образуется канцерогенных или мутагенных соединений. Широкое применение этого материала в медицинской дезинфекции обусловлено его высокой фоточувствительностью, приемлемой шириной запрещенной зоны (для TiO₂ со структурой анатаза E_g = 3,2 эВ [32]), химической и биологической

инертностью. Известно, что процесс фотокаталитического окисления на поверхности TiO_2 происходит при облучении светом с энергией выше ширины запрещенной зоны [32–34]. При наличии на поверхности диоксида титана клеток живых микроорганизмов частицы активных форм кислорода (O_2^- , HO , HO_2^- , H_2O_2 и др.) могут вступать во взаимодействия с клеточными мембранами, подавлять активность ферментов, разрушать супрамолекулы биополимеров, вызывая, в конечном итоге, гибель микроорганизмов. Таким образом, проявляется бактерицидный эффект материала. Подобные технологии широко внедрены на практике. Так, добавление TiO_2 в структуру ткани с последующим ультрафиолетовым облучением материала, придает ей антибактериальные свойства [28, 31]. Существуют попытки использования TiO_2 в фотодинамической терапии в борьбе со злокачественными образованиями. Наночастицы TiO_2 вводились непосредственно в клетку опухоли, а УФ-облучение проводили локально с применением оптоволоконного кабеля. Ведущая роль в данной терапии принадлежала также АФК, образующимся в клетках злокачественного новообразования [31, 35].

Оксиды металлов для фотокаталитических преобразований, применяются в виде порошков, пленок, а наибольший интерес представляют наноструктуры фотокатализаторов.

Экспериментальная часть

Микробиологические эксперименты. В качестве тест-организмов использовали музейный штамм бактерии *Escherichia coli* 321-5 Всероссийской коллекции микроорганизмов, г. Пущино Московской области. Для культивирования микроорганизмов использовали сухой питательный ГМФ-агар. Состав питательной среды: гидролизат мяса ферментативный — 15,0 г/л; NaCl — 9,0 г/л; агар — 12,0 г/л.

Суточную культуру бактерий, выращенную в пробирках на скошенном агаре, смывали физиологическим раствором (0,9 %-ный раствор NaCl). Для получения оптимального разведения суспензию стандартизировали по стандарту мутности 10 ME, а затем измеряли ее оптическую плотность на спектрофотометре «Shimadzu» модели UV-1800 (Япония). Измерения проводили при $\lambda=670$ нм. Коэффициент светопропускания водной суспензии штамма бактерии *E. coli* 321-5 составил 0,3. Электронные спектры были зарегистрированы в области 190–350 нм в кварцевых кюветах на UV-Vis спектрофотометре «Specord s 100» фирмы Analytik Jena (Германия). В качестве эталона сравнения выступала деионизованная вода. Толщина слоя $l=10$ мм.

Полученную суспензию разводили до получения изолированных колоний в количестве 200–300 колониеобразующих единиц (КОЕ) на чашку Петри. С помощью дозатора отбирали 0,05 мл раствора, содержащего культуру микроорганизмов, и переносили её на чашку Петри с плотной питательной средой. С помощью шпателя растирали суспензию по поверхности агара. Культивировали микроорганизмы в термостате в течение 24 ч при 37°C.

Физико-химические эксперименты. Объектом исследований был выбран кремний марки КДБ-20 (111) (ООО «УКМ Синтез», Россия). Толщина образцов составляла 200, 300, 400 и 600 мкм. Образцы кремния предварительно проходили химико-механическую полировку, затем дополнительно подвергались химико-динамической полировке для удаления остаточного нарушенного слоя. Перед

экспериментом образцы обезжировали, промывали в дистиллированной воде и обрабатывали спиртом.

Нами изучалось изменение поверхностной твердости образцов кремния под влиянием облучения светом. Измерения поверхностной твердости производились на микротвердомере ПТМ-3 с алмазной пирамидкой. Чтобы получить твердость в тонком поверхностном слое, нагрузка выбиралась минимальной, при которой еще можно было измерить диагональ отпечатка, что осуществляли отдельно на иммерсионном микроскопе.

Для облучения образцов монохроматичным светом использовали инжекционный полупроводниковый лазер (с регулируемым фокусом) с длиной волны 650 нм и выходной оптической мощностью 0,2 Вт. При максимальной освещенности источник света находился примерно в 10 см от поверхности образца. Для уменьшения нагрева образца в процессе измерений использовали вентилятор.

Опыты проводились в условиях нормального комнатного освещения и при комнатной температуре.

Для изучения морфологии поверхностей образцов кремния после экспозиции с культурой бактерий применялся сканирующий просвечивающий электронный микроскоп СПЭМ модели Tescam Vega II (Чехия).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTS 7000.

Результаты и их обсуждение

Для установления бактерицидного эффекта проводили три серии экспериментов; на необлученной (контроль), облученной и травленной поверхностях образцов кремния. Количественная оценка бактерицидного эффекта характеризовалась отношением числа погибших микроорганизмов к их начальному числу и оценивалась в процентах. В случае необлученных образцов кремния бактерицидный эффект в среднем составляет 23%. В свою очередь, облучение полупроводниковым лазером усиливает бактерицидный эффект поверхности в среднем до 25%. Однако при облучении лазером образцов кремния толщиной 300 мкм, бактерицидный эффект составляет 70%, который оценивали по снижению колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий. Сравнение производили с величиной КОЕ бактерий, снятых с поверхности образцов, не подвергавшихся облучению.

Для подтверждения гипотезы об определяющем влиянии АФК в гибели бактерий на изучаемых поверхностях, была определена бактерицидность поверхности кремния толщиной 400 мкм без слоя естественного оксида. Данный эксперимент проводили в динамике в течение 300 минут. В ходе данного эксперимента выяснилось, что процесс формирования естественного оксидного слоя протекает в несколько этапов. Каждому временному отрезку соответствует своя структура поверхностных адсорбционных образований. Было установлено (рис. 1), что на 100 и 160 минутах формирования естественного оксидного слоя наблюдается резкий рост жизнедеятельности бактерий *E.coli*.

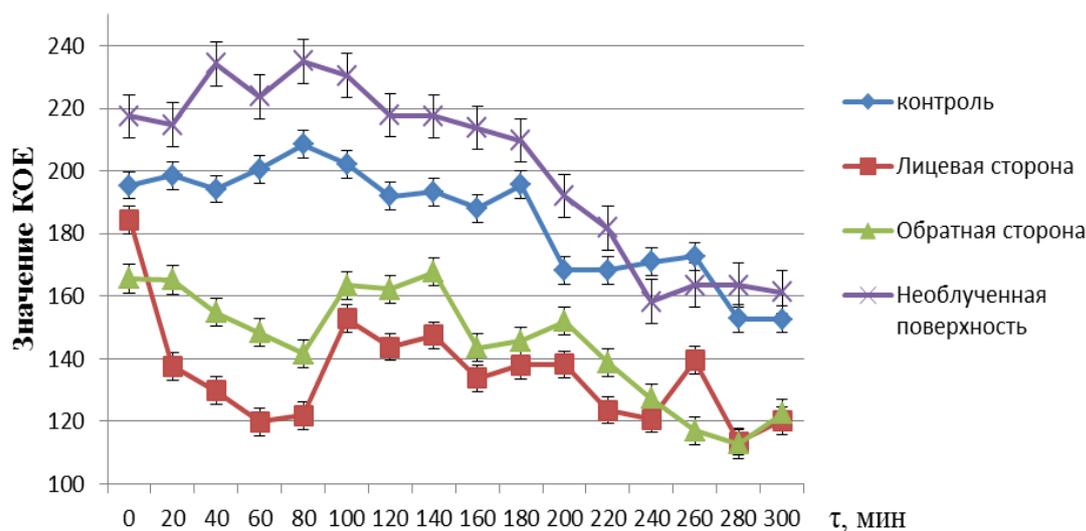


Рис. 1. — Влияние формирования поверхностного оксидного слоя на бактерицидные свойства кремния

Наше предположение о влиянии АФК было объяснено взаимодействием со специфическим реагентом на АФК, в частности, на супероксидный анион-радикал — нитросиним тетразолием хлоридом (HCT^{2+}) — 2,2'-ди-(4-нитрофенил)-5,5'-дифенил-3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-дифенилен)-дитетразонита хлористого. Это соединение широко применяется для этих целей в разнообразных химических и биохимических исследованиях, образуя при этом окрашенные в синий или фиолетовый цвет моно- и диформазаы, характеризующиеся максимумами поглощения при 530 и 560 нм соответственно.

Реагент в виде водного 0,01 М раствора наносили на изучаемые поверхности и во всех случаях снижения значения КОЕ наблюдали изменение окраски реагента на поверхности образцов. Вероятно, на поверхности формируются активные кислородные комплексы и становится возможной реакция восстановления НСТ до окрашенного формазана, протекающая с участием воды и кислорода на каталитически активных поверхностях.

Хорошо известно, что поверхность кремния — типичного полупроводника, может находиться в различных структурных состояниях в зависимости от внешних условий. Однако в целом строение реальной поверхности кремния отвечает интерфейсу $\text{Si} - \text{SiO}_x - \text{SiO}_2$. Существует несколько точек зрения на строение реальной поверхности кремния. Согласно первой [11, 12, 27] — поверхность SiO_2 покрыта гидроксильными группами, связанными с поверхностными атомами кремния. Эти группы являются центрами адсорбции. Согласно второй [21, 26], первичными центрами адсорбции на поверхности SiO_2 являются координационно-ненасыщенные поверхностные атомы кремния, и силанольные группы, являющиеся вторичными центрами адсорбции (рис. 2). В этой связи, адсорбция воды на гидроксильной поверхности происходит по механизму водородной связи [18]:

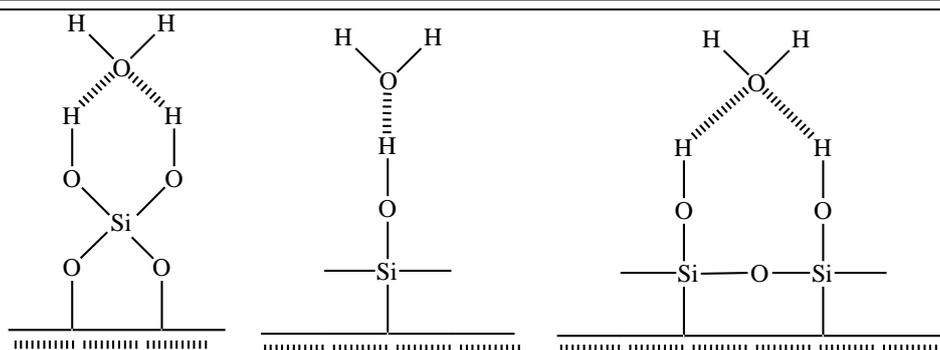


Рис. 2. — Схематическое строение активных центров реальной поверхности кремния

Концентрация координационно-связанной воды на поверхности SiO_2 невелика. По данным ЯМР [26] она составляет в среднем $(1-2) \cdot 10^{13}$ мол/см². Таким образом, число первичных центров адсорбции воды составляет около 10^{-2} от числа атомов кремния на поверхности. Атомы кремния наиболее деформированных и гидратированных поверхностных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и являются первичными центрами адсорбции воды.

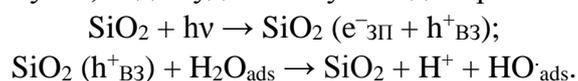
Анализ ИК-спектров также позволяет сделать определенные выводы о строении поверхности кремния. Окисленному и гидратированному состоянию кремния отвечают характерные полосы поглощения в областях $400-500 \text{ см}^{-1}$ и $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ — деформационные и валентные колебания мостиков $\text{Si}-\text{SiO}$ соответственно. Кроме того, в спектрах присутствует слабая полоса поглощения в диапазоне $3000-3800 \text{ см}^{-1}$, отвечающая гидроксильным группам на поверхности кремния и адсорбированной воде. Полоса поглощения в диапазоне $800-900 \text{ см}^{-1}$ связана с деформационными колебаниями взаимодействующих между собой ОН-групп [18–26].

Известно, что изменение состояния гидратного покрова и частичное дегидроксилирование поверхности приводят к изменению энергетического состояния всего остова системы [26]. Поэтому нами для исследований были выбраны образцы кремния с реальной поверхностью.

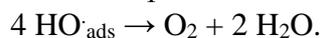
Предполагаемый механизм.

Процесс, в целом, лимитирован выходом электронов и дырок на поверхность фотокатализатора. Возможность протекания реакции и состав продуктов взаимодействий определяется положением зоны проводимости и валентной зоны. Возможные продукты реакций на поверхности SiO_2 , можно прогнозировать, рассмотрев положение валентной зоны и зоны проводимости. Вероятными являются процессы, окислительно-восстановительный потенциал которых находится в диапазоне запрещенной зоны SiO_2 . Следует отметить, что образец кремния прозрачен для длинноволновой части спектра (для фотонов с энергией $h\nu < E_g$, где E_g — ширина запрещенной зоны) [31–34].

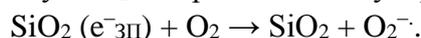
Под действием световой энергии на образец кремния в приповерхностном слое SiO_2 образуются электрон-дырочные пары — дырки валентной зоны ($h^+_{\text{ВЗ}}$) и электроны зоны проводимости ($e^-_{\text{ЗП}}$). Возможно, дырки валентной зоны ($h^+_{\text{ВЗ}}$) при выходе на поверхность, вступают во взаимодействие с адсорбированным (хемосорбированным) слоем воды. В данном случае, вода будет выступать донором электронов:



В ходе данных взаимодействий должны генерироваться адсорбированные (хемосорбированные) частицы, в частности радикалы $\text{HO}\cdot_{\text{ads}}$. Возможна их поверхностная быстрая рекомбинация с образованием кислорода и воды:



В свою очередь, электроны проводимости SiO_2 или Si , выходя на поверхность могут взаимодействовать с молекулами кислорода, обязательно присутствующими в хемосорбированном приповерхностном слое воды. Причем возможен частичный или полный перенос заряда к молекуле O_2 с образованием супероксид анион-радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$:

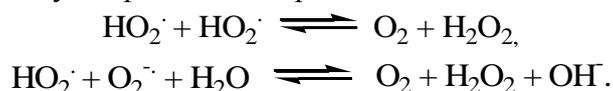


Из литературных данных известно, что константа скорости реакции восстановления O_2 до $\text{O}_2^{\cdot-}$ составляет $k = 2,0 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [5, 6, 24, 25]. Таким образом, в приповерхностном слое кремния быстро генерируется первый набор активных форм кислорода.

Супероксид анион-радикал взаимодействует с образовавшимися протонами водорода. Он является основанием Бренстеда. В водном растворе $\text{O}_2^{\cdot-}$ существует в виде равновесной смеси со своей сопряженной кислотой — гидропероксидным радикалом $\text{HO}_2\cdot$, и константа равновесия данного взаимодействия составит $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$ при $\text{pH} \sim 7$ [5, 24, 29, 30]:



Равновесная смесь $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2\cdot$ быстро превращается в устойчивые продукты в результате протекания двух параллельных реакций:



Из литературных данных известно, что скорости этих двух реакций соизмеримы и составляют соответственно $8,3 \cdot 10^5$ и $9,7 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [24, 25, 29]. В свою очередь, скорость реакции рекомбинации супероксидных анион-радикалов по сравнению со скоростями этих реакций пренебрежимо мала.



Поэтому, данным взаимодействием как одним из потоков превращений $\text{O}_2^{\cdot-}$ можно пренебречь.

Таким образом, бактерицидный эффект поверхности $\text{Si} - \text{SiO}_2$ можно объяснить в том числе дополнительным действием на клетки бактерий пероксида водорода и продуктов его взаимодействий с другими активными формами кислорода [10, 22, 27].

При облучении наблюдается изменение плотности поверхностных состояний на границе раздела «оксид — полупроводник» и накопление отрицательного заряда в пленке диоксида кремния — как предполагается, за счет надбарьерной инжекции электронов из $\text{Si} - \text{SiO}_2$ [11, 19, 26, 34]. В этом случае образование заряженных атомарных или молекулярных частиц кислорода в пленке оксида идет за счет перехода электронов из зоны проводимости (ЗП) кремния в ЗП SiO_2 и последующей реакции с молекулярным кислородом. При этом электронам необходимо преодолеть барьер высотой порядка 3,15 эВ [32]. Но наиболее вероятной является эмиссия электронов в переходный слой SiO_x , находящейся между Si и SiO_2 и связанный с перестройкой кристаллической структуры кремния в структуру SiO_2 . Толщина SiO_x лежит в пределах от нескольких ангстрем до 3 нм в зависимости от предыстории и толщины оксида [26]. Величина барьера между ЗП Si и ЗП SiO_x менее 1 эВ, поэтому фотоэмиссия электронов из кремния в область переходного слоя будет эффективной.

Полупроводниковые материалы поглощают свет, энергия квантов которого превышает ширину запрещенной зоны: $h\nu \geq E_g$ [3, 19].

Проведенные расчеты показали, что энергия квантов для инжекционного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda=650$ нм, составляет 1,91 эВ. Ширина запрещенной зоны для кремния принимает значение 1,12 эВ. По всей видимости, совокупности процессов, происходящих на твердых поверхностях кремния при облучении с участием кислорода и воды, приводят к генерации поверхностных активных форм кислорода.

В случае исследуемых образцов освещение меняет установившееся в темноте распределение между различными механизмами адсорбции.

В этих условиях слой SiO_x будет насыщен свободными носителями зарядов, которые могут быть захвачены положительно заряженными ловушками и могут вступить в реакцию с молекулярным кислородом, также с образованием супероксид анион-радикала.

Следствием обрыва цепей при протекании свободно-радикальных процессов с участием активных форм кислорода будет появление в среде пероксида водорода, который, в свою очередь, также является дополнительным бактерицидным агентом и новым родоначальником свободно-радикальных процессов [10].

В конечном итоге в приповерхностном слое устанавливается стационарная концентрация H_2O_2 , которая определяется интенсивностью светового потока.

В литературе отмечается, что особым значением для электронных свойств полупроводника оксидного типа является наличие в его кристаллической решетке субвалентных ионов [34]. Так для TiO_2 характерным является наличие в его структуре ионов Ti^{3+} , энергетический уровень которых расположен на 0,2–0,8 эВ ниже зоны проводимости TiO_2 . Именно наличие ионов Ti^{3+} определяет во многом проводимость TiO_2 . Данное явление замечено для многих полупроводниковых материалов, например, SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 и других [31–35].

Рассматривая SiO_2 как широкозонный проводник, следует отметить, что изменения в катионной и анионной подрешетке кристалла может также приводить к формированию дополнительных уровней в запрещенной зоне, что, в свою очередь, может приводить к усилению фотокаталитических свойств материала.

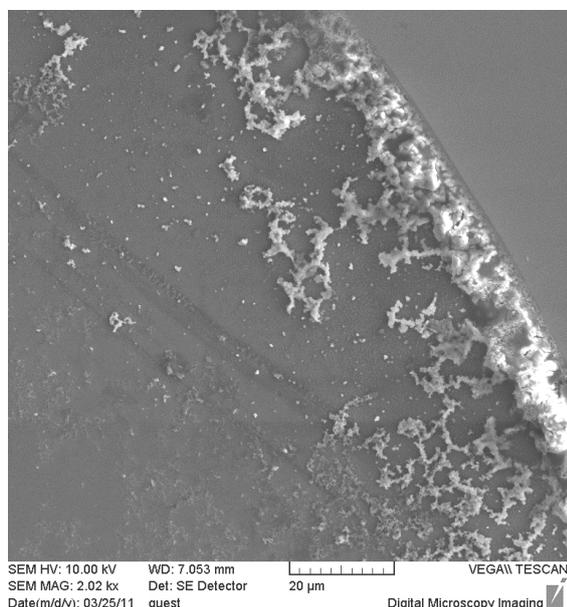
Нами было установлено, что облучение светом влияет не только на бактерицидность облучаемой стороны пластины кремния, но также и на бактерицидность противоположной стороны образцов. Было высказано предположение о далекодействующем влиянии относительно слабых потоков света на свойства полупроводников. Данное влияние не ограничивается электронными процессами, а вызывает и структурные изменения. Кроме того, в литературе описан эффект фотопамати металлов, суть которого заключается в следующем. При облучении одной стороны металлической фольги светом при определенных условиях на обратной стороне наблюдалось изменение микротвердости, которое сохранялось в течение некоторого времени [12, 27]. Мы предполагаем, что бактерицидность образцов кремния на стороне, противоположной облучаемой лазером, можно объяснить частичным поглощением квантов света толщиной образцов. Подобное энергетическое поглощение должно вызывать энергетическую перестройку всей системы. В частности, должно происходить возбуждение электронно-дырочных пар и всей системы дефектов. Процессы, происходящие на тыльной стороне пластины, вероятно, связаны с таким

механизмом передачи энергии. При том, что бактерицидность противоположной поверхности также должна быть обусловлена влиянием АФК на клетки бактерий.

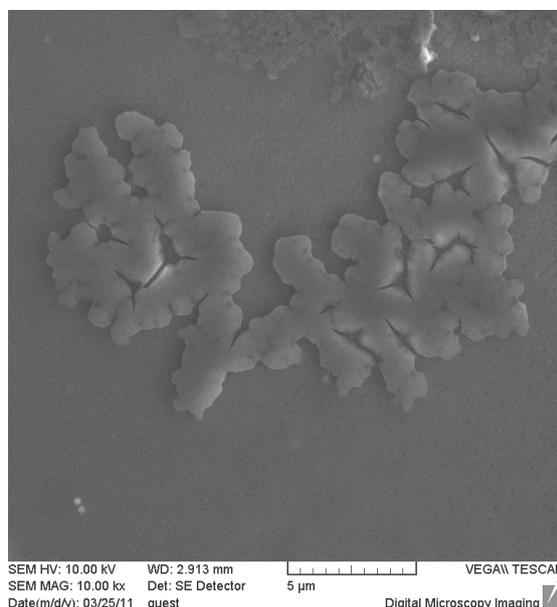
Используя метод сканирующей электронной микроскопии, мы проследили, как под действием бактерий изменяется состояние реальной поверхности кремния [8].

На рис. 3 показано изменение состояния поверхности кремния, под слоем водной суспензии, содержащей бактерии (время экспозиции 1 сутки). Взаимодействие в системе бактерия — Si/SiO₂ [22, 27], начинается с адгезии микроорганизмов к поверхности твердого субстрата с последующим образованием микробиологической ассоциации — бактериальной пленки [5, 7–9, 20]. Из рис. 3 видно, что границы между субъединицами и являются зоной первоначального микробного заселения и образования сообщества микроорганизмов.

На изображениях видно, что микроорганизмы адсорбируются конгломерациями по периметру капли суспензии (рис. 3).



а) × 2000



б) × 10000

Рис. 3. — Микрофотографии поверхности образцов кремния (экспозиция бактерий *E.coli* 321-5 1 сутки)

Заключение

Фотонное облучение, не оказывая существенного влияния на сам окисный слой, тем не менее способствует приобретению поверхностью бактерицидных свойств. Наблюдалось снижение на 30 % КОЕ бактерий после воздействия с облученной поверхностью по сравнению с культурами бактерий, выращенными на поверхности без облучения. Это свидетельствует о наличии специфического зарядового состояния поверхности, к которому оказались чувствительны культуры бактерий.

При удалении слоя оксида с поверхности реакция бактерий на предварительную засветку резко меняется, причем с обеих сторон пластины. На общем фоне возникают всплески бактерицидности, что возможно, связано с хемосорбцией молекул воды и молекулярного кислорода на поверхностных структурах кремния, приводящих к поэтапному изменению структурного и зарядового состояния оксидного слоя.

Адсорбционные процессы, происходящие на поверхностных оголенных слоях кремния, приводят к зарядке поверхности и созданию поверхностно-активных центров, что влияет на перераспределение электронной плотности как поверхностных, так и объемных слоев вещества.

Выводы

Вероятно, высокая кислородная нестехиометрия SiO_2 обуславливает активность оксида кремния в биохимических окислительно-восстановительных процессах. Реакции на поверхности кремния при ее облучении фотонами проходят с участием активных форм кислорода и других свободных радикалов, что нашло свое подтверждение в поверхностном взаимодействии с нитросиним тетразолием.

Литература

1. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Севастьянов Е. Ю., Черников Е.В. Исследование отклика тонкопленочного сенсора на основе оксида олова в импульсном режиме для различных газов // Известия Вузов. Физика. — 2006. № 3, С. 186–187.
2. В.Ф. Ануфриенко, Н.Г. Максимов, П.В. Счастнев, Т.А. Гундризер, Д.В. Тарасова Спектры ЭПР ион-радикалов O_2^- на SnO_2 . Новая форма адсорбированного кислорода // Доклады академии наук. 1973. Т. 209. № 2. С. 372–375.
3. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 303 с.
4. Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. — М.: «Наука», 1973.
5. Belov D.V.; Kalinina A. A.; Sokolova T. N.; Smirnov V. F.; Chelnokova M. V.; Kartashov V. R. Role of superoxide anion radicals in the bacterial corrosion of metals // APPLIED BIOCHEMISTRY AND MICROBIOLOGY. 2013. V. 48. Issue 3. P. 270–274. doi: 10.1134/S00036838120300273.
6. Белов Д.В., Калинина А.А., Карташов В.Р., Смирнов В.Ф., Соколова Т.Н., Челнокова М.В. Роль супероксидного анион-радикала в бактериальной коррозии металлов. // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. Т. 48. № 3. С. 270–274.
7. Белов Д.В., Калинина А.А., Успенская Г.И., Шмелева В.А. Роль оксидного слоя в процессах, протекающих на поверхностях Zn, Al, Si. Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической конференции. 2011. Т. 28. № 1. С. 61–62.
8. Белов Д.В., Калинина А.А., Успенская Г.И., Шмелева В.А. Метод сканирующей электронной микроскопии в изучении взаимодействия бактерий с поверхностями твердых тел. Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической конференции. 2011. Т. 8. № 2. С. 87–89.
9. Белов Д.В., Калинина А.А., Кузина О.В., Карташов В.Р., Соколова Т.Н. Коррозия оцинкованной стали под воздействием бактерий // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 7. С. 42–47.
10. Брудастов Ю. А., Бачурская Н.С., Петрова Е.В., Брудастов А.Н. Бактерицидные эффекты активных метаболитов кислорода // Вестник ОГУ. № 12/декабрь 2006. С. 27–31.
11. Вашпанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. — Одесса: «Астропринт», 2005.

12. Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Пушкин И. А., Сучкова Н. Ю. Обратимое изменение микротвердости кристаллов Si, вызванное малыми дозами облучения электронами // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 10, С. 1790–1792.
13. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924–941.
14. З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Н. В. Шикина Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Н. В. Шикина [и др.] // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 873–885.
15. Калинина А.А., Белов Д.В., Челнокова М.В., Соколова Т.Н., Москвичев А.Н., Разов Е.Н., Карташов В.Р. Соединения – акцепторы электронов в исследовании биокоррозионных явлений // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 29–32.
16. А. И. Клосс. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды // Доклады академии наук. 1988, Т. 303, № 6. С. 1403–1407.
17. А.Ю. Логинов, К.В. Топчиева, С. В. Костиков, Н. Шейк Круш Особенности образования анион-радикалов O_2^- на поверхности окислов редких земель // Доклады академии наук. 1977. Т. 232, № 6. С. 1351–1354.
18. С. Н. Новиков, С. П. Тимошенко. Влияние хемосорбции паров воды на свойства основных материалов микроэлектроники // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 217–222.
19. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности [Текст] / В. И. Ролдугин. — 2-е изд., испр. — Долгопрудный: Интеллект, 2011. — 565 с.
20. Смирнов В.Ф., Белов Д.В., Соколова Т.Н., Кузина О.В., Карташов В.Р. Микробиологическая коррозия материалов на основе алюминия // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. № 2. С. 213–218.
21. Спиридонов К. Н., Крылов О. В. Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов // Спиридонов К.Н., Крылов О.В.: Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов, В кн.: Проблемы кинетики и катализа. М., Наука, 1975, С. 7–49.
22. Успенская Г.И., Грачев В.А., Белов Д.В. Изучение фотокаталитических свойств двумерной электронной системы SiO_2/Si . Тезисы докладов VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». Н.Новгород, 2016. С. 93–97.
23. Хороших В.М., Белоус В.А. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. ФП ФИП PSE, 2009, т. 7, № 3, С. 223–238.
24. Челнокова М.В., Белов Д.В., Калинина А.А., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.Р. Активные формы кислорода в коррозии металлов // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19-26.
25. Челнокова М.В., Белов Д.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Калинина А.А., Карташов В.Р. Генерация супероксидного анион-радикала микромицетами и его роль в коррозии металлов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133–136.
26. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. — С. 172.
27. Шмелева В.А., Белов Д.В., Калинина А.А., Соколова Т.Н., Грабовский Е.А. Влияние фотонного облучения на бактерицидные свойства поверхностей кремния.

Создание биосенсоров на его основе. Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической конференции. 2011. Т. 24. № 2. С. 71–72.

28. Щербаков А. Б., Иванов В. К., Жолобак Н. М. Нанокристаллический диоксид церия — перспективный материал для биомедицинского применения. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 6. С. 995–1015.

29. Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution / В.Н.Ж. Bielski [etc] // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 1041–1100.

30. Bielski, В.Н.Ж. Reduction of nitro blue tetrazolium by CO_2 and O_2 radicals / В.Н.Ж. Bielski, G. S. Grace, S. Bajuk // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 830–833.

31. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications. ВКС. Tokyo. 1999. 176 p.

32. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V. 24. № 19. P. 1–6.

33. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V. 108. № 1. P. 1–35.

34. Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts // Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. P. 5259–5275.

35. Xu M.H., Huang N.P. Photoexcited TiO_2 nanoparticles through OH radicals induced malignant cells to necrosis // Supramolecular Science. 1998. V. 5. P. 449–451.

INFLUENCE OF PHOTON IRRADIATION ON PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES AND BACTERICIDAL PROPERTIES OF REAL SURFACE OF SILICON

D.V. Belov¹, G.I. Uspenskaya²

1 — Nizhny Novgorod State Medical Academy, e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru

2 — Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev

Abstract. The process of photocatalysis on the silicon surface covered with an oxide layer was studied. The silicon surface was found to acquire bactericidal properties when irradiated, which was proven by a decrease in the colony-forming units of bacteria. The sample side opposite to the irradiated surface acquired bactericidal properties as well. Presumably, upon irradiation the photo-induced adsorption of oxygen and water molecules takes place on the surface of silicon. Under these conditions, reactive oxygen species (ROS) have to form on the silicon surface due to the cascade of reactions involving oxygen and water; ROS remain specifically bound to the surface (chemisorbed), determining the bactericidal effect (death of bacterial cells) on both the face side and the opposite side of the irradiated sample.

Keywords: silicon, Si/SiO₂, real surface, bactericidal activity, bacterial films, photon irradiation, superoxide anion-radical O₂⁻, photo catalysis, HCT, nitroblue tetrazolium.

References

1. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Sevast'janov E. Ju., Chernikov E.V. Issledovanie otklika tonkoplenochnogo sensora na osnove oksida olova v impul'snom rezhime dlja razlichnyh gazov // *Izvestija Vuzov. Fizika.* — 2006. № 3, S. 186–187. (*in Russian*)
2. V.F. Anufrienko, N.G. Maksimov, P.V. Schastnev, T.A. Gundrizer, D.V. Tarasova Spektry JePR ion-radikalov O₂– na SnO₂. Novaja forma adsorbirovannogo kisloroda // *Doklady akademii nauk.* 1973. T. 209. № 2. S. 372–375. (*in Russian*)
3. Artem'ev Ju.M., Rjabchuk V.K. Vvedenie v geterogennyj fotokataliz. SPb.: Izd-vo SPbGU, 1999. 303 s. (*in Russian*)
4. Baru V.G., Vol'kenshtejn F.F. Vlijanie obluchenija na poverhnostnye svojstva poluprovodnikov. — M.: «Nauka», 1973. (*in Russian*)
5. Belov D.V.; Kalinina A. A.; Sokolova T. N.; Smirnov V. F.; Chelnokova M. V.; Kartashov V. R. Role of superoxide anion radicals in the bacterial corrosion of metals // *APPLIED BIOCHEMISTRY AND MICROBIOLOGY.* 2013. V. 48. Issue 3. P. 270–274. doi: 10.1134/S00036838120300273.
6. Belov D.V., Kalinina A.A., Kartashov V.R., Smirnov V.F., Sokolova T.N., Chelnokova M.V. Rol' superoksidnogo anion-radikala v bakterial'noj korrozii metallov. // *Prikladnaja biohimija i mikrobiologija.* 2012. T. 48. № 3. S. 270–274. (*in Russian*)
7. Belov D.V., Kalinina A.A., Uspenskaja G.I., Shmeleva V.A. Rol' oksidnogo sloja v processah, protekajushhij na poverhnostjah Zn, Al, Si. Sbornik nauchnyh trudov Sworld po materialam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2011. T. 28. № 1. S. 61–62. (*in Russian*)
8. Belov D.V., Kalinina A.A., Uspenskaja G.I., Shmeleva V.A. Metod skanirujushhej jelektronnoj mikroskopii v izuchenii vzaimodejstvija bakterij s poverhnostjami tverdyh tel. Sbornik nauchnyh trudov Sworld po materialam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2011. T. 8. № 2. S. 87–89. (*in Russian*)
9. Belov D.V., Kalinina A.A., Kuzina O.V., Kartashov V.R., Sokolova T.N. Korrozija ocinkovannoj stali pod vozdejstviem bakterij // *Korrozija: materialy, zashhita.* 2011. № 7. S. 42–47. (*in Russian*)
10. Brudastov Ju. A., Bachurskaja N.S., Petrova E.V., Brudastov A.N. Baktericidnye jeffekty aktivnyh metabolitov kisloroda // *Vestnik OGU.* № 12/dekabr' 2006. S. 27–31. (*in Russian*)
11. Vashpanov Ju.A., Smyntyna V.A. Adsorbcionnaja chuvstvitel'nost' poluprovodnikov. — Odessa: «Astroprint», 2005. (*in Russian*)
12. Golovin Ju. I., Dmitrievskij A. A., Pushnin I. A., Suchkova N. Ju. Obratimoe izmenenie mikrotverdosti kristallov Si, vyzvanoe malymi dozami obluchenija jelektronami // *Fizika tverdogo tela.* 2004. T. 46, Vyp. 10, S. 1790–1792. (*in Russian*)
13. Ivanov V. K., Shherbakov A. B., Usatenko A. V. Strukturno-chuvstvitel'nye svojstva i biomedicinskie primenenija nanodispersnogo dioksida cerija. // *Uspehi himii.* 2009. T. 78. № 9. S. 924–941. (*in Russian*)
14. Z. R. Ismagilov, L. T. Cikoza, N. V. Shikina Sintez i stabilizacija nanorazmernogo dioksida titana / Z. R. Ismagilov, L. T. Cikoza, N. V. Shikina [i dr.] // *Uspehi himii.* 2009. T. 78. № 9. S. 873–885. (*in Russian*)
15. Kalinina A.A., Belov D.V., Chelnokova M.V., Sokolova T.N., Moskvichev A.N., Razov E.N., Kartashov V.R. Soedinenija – akceptory jelektronov v issledovanii biokorroziionnyh javlenij // *Korrozija: materialy, zashhita.* 2011. № 12. S. 29–32. (*in Russian*)

16. A. I. Kloss. Jelektron-radikal'naja dissociacija i mehanizm aktivacii vody // Doklady akademii nauk. 1988, T. 303, № 6. S. 1403–1407. (*in Russian*)
17. A.Ju. Loginov, K.V. Topchieva, S. V. Kostikov, N. Shejk Krush Osobennosti obrazovaniya anion-radikalov O₂⁻ na poverhnosti okislov redkih zemel' // Doklady akademii nauk. 1977. T. 232, № 6. S. 1351–1354. (*in Russian*)
18. S. N. Novikov, S. P. Timoshenkov. Vlijanie hemosorbicii parov vody na svojstva osnovnyh materialov mikroelektroniki // Rossijskie nanotehnologii. 2006. T. 1. № 1-2. S. 217–222. (*in Russian*)
19. Roldugin, V. I. Fizikohimija poverhnosti [Tekst] / V. I. Roldugin. — 2-e izd., ispr. — Dolgoprudnyj: Intellect, 2011. — 565 s. (*in Russian*)
20. Smirnov V.F., Belov D.V., Sokolova T.N., Kuzina O.V., Kartashov V.R. Mikrobiologicheskaja korrozija materialov na osnove aljuminija // Prikladnaja biohimija i mikrobiologija. 2008. T. 44. № 2. S. 213–218. (*in Russian*)
21. Spiridonov K. N., Krylov O. V. Formy adsorbirovannogo kisloroda na poverhnosti okisnyh katalizatorov // Spiridonov K.N., Krylov O.V.: Formy adsorbirovannogo kisloroda na poverhnosti okisnyh katalizatorov, V kn.: Problemy kinetiki i kataliza. M., Nauka, 1975, S. 7–49. (*in Russian*)
22. Uspenskaja G.I., Grachev V.A., Belov D.V. Izuchenie fotokataliticheskikh svojstv dvumernoj jelektronnoj sistemy SiO₂/Si. Tezisy dokladov VI Vserossijskoj konferencii i shkoly molodyh uchenyh i specialistov «Fizicheskie i fiziko-himicheskie osnovy ionnoj implantacii». N.Novgorod, 2016. S. 93–97. (*in Russian*)
23. Horoshih V.M., Belous V.A. Plenki dioksida titana dlja fotokataliza i mediciny. FIP FIP PSE, 2009, t. 7, № 3, S. 223–238. (*in Russian*)
24. Chelnokova M.V., Belov D.V., Kalinina A.A., Sokolova T.N., Smirnov V.F., Kartashov V.R. Aktivnye formy kisloroda v korrozii metallov // Korrozija: materialy, zashhita. 2011. № 3. S. 19-26. (*in Russian*)
25. Chelnokova M.V., Belov D.V., Sokolova T.N., Smirnov V.F., Kalinina A.A., Kartashov V.R. Generacija superoksidnogo anion-radikala mikromicetami i ego rol' v korrozii metallov // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Serija: Himija i himicheskaja tehnologija. 2011. T. 54. № 10. S. 133–136. (*in Russian*)
26. Chukin G.D. Himija poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema. M.: Tipografija Paladin, OOO «Printa», 2008. — S. 172. (*in Russian*)
27. Shmeleva V.A., Belov D.V., Kalinina A.A., Sokolova T.N., Grabovskij E.A. Vlijanie fotonnogo oblucheniya na baktericidnye svojstva poverhnostej kremnija. Sozdanie biosensorov na ego osnove. Sbornik nauchnyh trudov Sworld po materialam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2011. T. 24. № 2. S. 71–72. (*in Russian*)
28. Shherbakov A. B., Ivanov V. K., Zholobak N. M. Nanokristallicheskij dioksid cerija — perspektivnyj material dlja biomedicinskogo primenenija. // Biofizika. 2011. T. 56. № 6. S. 995–1015. (*in Russian*)
29. Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution / B.H.J. Bielski [etc] // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 1041–1100.
30. Bielski, B.H.J. Reduction of nitro blue tetrazolium by CO₂ and O₂ radicals / B.H.J. Bielski, G. S. Grace, S. Bajuk // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 830–833.
31. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications. BKC. Tokyo. 1999. 176 p.

32. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. V. 24. № 19. R. 1–6.

33. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. V. 108. № 1. P. 1–35.

34. Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111. P. 5259–5275.

35. Xu M.H., Huang N.P. Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH radicals induced malignant cells to necrosis // *Supramolecular Science*. 1998. V. 5. P. 449–451.