

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНИКЕ И БИМЕДИЦИНЕ

© 2013 г. Г. Е. Котковский*, Ю. А. Кузищин*, И. Л. Мартынов*, И. Р. Набиев*, **, А. А. Чистяков*

* Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва

** Европейская Технологическая Платформа “Полупроводниковые Нанокристаллы”, Институт Молекулярной Медицины, Тринити Колледж Дублина

Поступила в редакцию 15.07.2012 г.

Несмотря на то, что пористый кремний (pSi) был впервые получен в середине XX века, значительный интерес к нему возник много позже и был обусловлен открытием в 1990 г. его фотолюминесценции при комнатной температуре. В течение 90-х годов XX века основные исследования по pSi были сосредоточены на изучении и объяснении его фото- и электролюминесцентных свойств и поиску возможных практических применений данных явлений. Последние достижения в области изучения pSi связаны с его биосовместимостью и применениями в области биомедицины. Возможность генерации с помощью pSi синглетного кислорода за счет безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения открывает новые перспективы для *in vivo* фотодинамической терапии, а открытие лазерной десорбции/ионизации на pSi явилось новой страницей для современных подходов в масс-спектрометрии. В настоящем обзоре рассмотрены основные фотофизические свойства pSi, с единой позиции переноса энергии и заряда проанализирован широкий круг свойственных pSi фото-процессов и их практических применений. Особое внимание уделено возможности использования pSi и наноконструкций на его основе в фотонике, биомедицине и аналитической химии.

Ключевые слова: пористый кремний, микрорезонаторы, фотопроцессы, перенос энергии, сенсоры, фотодинамическая терапия, лазерная десорбция/ионизация.

DOI: 10.1134/S2079562913020073

1. ВВЕДЕНИЕ

Хотя пористый кремний (pSi) был впервые получен в 1956 г. [1], в течение долгого времени области его применения были ограничены его изолирующими свойствами [2, 3]. Новый этап в исследовании pSi был ознаменован открытием в 1990 г. Кэнхэмом (Canham) и др. его люминесцентных свойств [4], с квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ), который, на современном уровне развития технологии производства pSi, может достигать 23% [5]. Кроме ФЛ-свойств, pSi обладает также электролюминесцентными свойствами [6, 7], хотя прогресс в создании светоизлучающих и электрооптических устройств на его базе достаточно ограничен.

На протяжении последнего десятилетия, детальному исследованию подверглись уникальные оптические и фотофизические свойства этого материала. В частности, было обнаружено влияние пористости на показатель преломления pSi и на базе этого принципа созданы одномерные фотонные структуры [8–13]. Установлено, что адсорбированные на поверхности пористого кремния молекулы оказывают влияние как на показатель преломления, так и на интенсивность ФЛ pSi [14–17]. В совокупности с крайне высокой удель-

ной поверхностью pSi (до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$), этот факт послужил основой для разработки сенсоров различных органических молекул. В 1999 г. в пористом кремнии был обнаружен эффект лазерности-мулированной десорбции/ионизации [18], который на сегодняшний день активно используется для разработки новых методов масс-спектрометрии, составляя конкуренцию традиционному методу матричной десорбции/ионизации — MALDI. Последние тенденции в изучении и практическом применении pSi связаны с биомедициной. Как известно, в этой области различные наноструктуры находят все более широкое применение [19–23]. Пористый кремний, в отличие от многих других материалов, биологически инертен, что в совокупности с большой удельной поверхностью и ФЛ-свойствами открывает широкие перспективы в области его применений для доставки лекарств, создания биосенсоров и для фотодинамической терапии.

Основным способом получения pSi является метод электрохимического анодирования монокристаллического кремния. В качестве электролита обычно используют водно-спиртовые смеси плавиковой кислоты ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в различных соотношениях [4, 24, 25]. Процесс элек-

трохимического анодирования связан с миграцией к поверхности раздела кремний-электролит дырок, поэтому при травлении подложек *n*-типа для генерации достаточного количества дырок необходима дополнительная подсветка образца. Поверхность нанокристаллов свежеприготовленного рSi покрыта пассивирующим слоем водорода, образованным в результате травления в HF [25]. Как правило, вскоре после приготовления рSi меняет свои фотофизические свойства из-за окисления на воздухе, поэтому для стабилизации его свойств образцы часто подвергают быстрому тепловому окислению (в течение 30 с при 1000°C) или отжигу при различных температурах [26, 27].

Другим методом, хотя и получившим меньшее распространение, является химическое травление [28]. Травление обычно ведется в растворе HF: HNO₃: H₂O. В отличие от метода анодирования в электролите, метод химического травления не позволяет получать образцы с заданной пористостью, а пленки рSi в этом случае обычно имеют значительно меньшую толщину, чем в случае анодирования в электролите.

В зависимости от характерного размера пор согласно классификации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), рSi принято разделять на макропористый ($d > 50$ нм), мезопористый ($2 < d < 50$ нм) и нанопористый ($d < 2$ нм) [29].

Важной характеристикой рSi является степень его пористости, определяемая как $(1 - \rho_{\text{пк}}/\rho_{\text{Si}}) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{пк}}$ — плотность пористого кремния, ρ_{Si} — плотность исходного монокристаллического кремния. По сути, ρ определяет массовую долю вещества, удаленную во время процесса травления. Типичное значение пористости находится в диапазоне 40–70%, причем максимальной пористостью характеризуются образцы нанопористого кремния. В литературе отмечается, что в образцах с высокой пористостью отдельные нанокристаллы и нити могут менять пространственную ориентацию в результате дробления и фрагментации кремниевого скелета [21]. Дробление слоя рSi является результатом действия сил поверхностного натяжения при высыхании электролита после приготовления. В связи с этим иногда используют способ сверхкритического высушивания [30, 31], что позволяет получать образцы с очень высокой пористостью, достигающей 95%.

На морфологию и толщину пористого слоя рSi влияют такие факторы, как тип и степень легирования пластины монокристаллического кремния, кристаллографическая ориентация исходной пластины, состав электролита, величина плотности тока травления, время травления и дополнительная подсветка в процессе приготовления. Толщина пористого слоя рSi практически линейно растет по мере увеличения времени травления.

Так как процесс травления связан с миграцией дырок к поверхности кремния, то скорость травления и пористость зависят от степени легирования образца и, в общем случае, возрастают по мере увеличения плотности тока травления j [32, 33]. Степень легирования и плотность тока также оказывают основное влияние на размер пор [34–36], причем обычно для создания макропористого кремния используют высоколегированный кремний и плотность тока в диапазоне 100–500 мА/см². При производстве слоев мезопористого рSi используют кремний с умеренной степенью легирования ($\rho = 1\text{--}2$ Ом см) и j от 20 до 100 мА/см². Нанопористый кремний получают из пластин с удельным сопротивлением 5–10 Ом см при j до 10 мА/см². Надо отметить, что вышеперечисленные данные приведены для кремния *p*-типа, а при травлении кремния *n*-типа дополнительным параметром является наличие и интенсивность дополнительной подсветки, необходимой для эффективной генерации дырок.

Структура пор в макропористом кремнии является неупорядоченной, в то время как в мезо- и, в особенности, в нанопористом кремнии можно выделить отчетливое направление роста пор, соответствующее кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$ [25, 37]. Степень упорядоченности пор растет по мере увеличения степени легирования и максимальна для высоколегированных подложек *p*-типа.

Стоит отметить, что именно структура пористого кремния определяет большинство его уникальных фотофизических и оптических свойств, что является подтверждением характерной для нанобъектов связи их структуры и физических свойств.

2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Одним из наиболее значимых свойств рSi является его фотолюминесценция при комнатной температуре. Как известно, обычный монокристаллический кремний является непрямозонным полупроводником и не обладает люминесцентными свойствами. Фотолюминесценция рSi при комнатной температуре, как было отмечено выше, была открыта только в 1990 году Кэнхэмом (Canham) и др. [4].

Спектральный диапазон ФЛ пористого кремния довольно широк: в зависимости от своего размера и степени окисления поверхности образцы рSi могут люминесцировать от красной до синей области спектра, при этом по мере окисления спектр ФЛ, как правило, претерпевает синий сдвиг. В ряде случаев окисленные образцы рSi люминесцируют даже в УФ диапазоне [38].

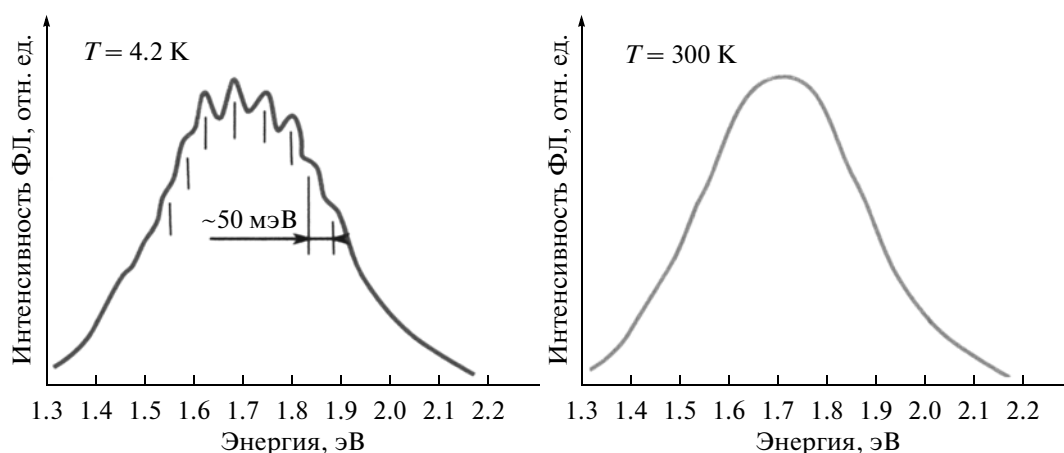


Рис. 1. Спектр ФЛ pSi при различной температуре. Пики в спектре при низкой температуре отвечают ФЛ нанокристаллов Si различного размера, характерный шаг ~ 50 мэВ соответствует увеличению нанокристалла на постоянную решетку Si. Данные взяты из работы [51].

Для объяснения механизма ФЛ pSi на начальном этапе исследований, было предложено несколько гипотез. В частности люминесценция поверхностных комплексов кремния типа SiH_x и SiO_x , образованных в процессе его травления и последующего окисления [39–43]. В рамках альтернативной гипотезы предполагалось, что люминесценция в pSi происходит от аморфного слоя, присутствующего на поверхности пор [42, 44].

Общепризнанным на сегодняшний день механизмом ФЛ пористого кремния является модель квантоворазмерного ограничения. В ее основе лежит предположение о частичном спрямлении зонной структуры пористого кремния [45–47], и возрастании энергии взаимодействия электрона и дырки вследствие их сильной локализации, что приводит к образованию экситонов, устойчивых при комнатной температуре [45, 48, 49]. Эти эффекты увеличивают вероятность излучательной рекомбинации, что и наблюдается на эксперименте в виде появления ФЛ.

В пользу модели квантоворазмерного ограничения говорят множество экспериментальных и теоретических работ. Во-первых, в ранних работах, посвященных изучению структуры pSi, с помощью электронной микроскопии и рамановской спектроскопии доказано существование в pSi наноразмерных квантовых нитей и кремниевых нанокристаллитов [25]. Во-вторых, положение максимума в спектре ФЛ pSi и интенсивность ФЛ коррелируют с размерами квантовых нитей. Максимум ФЛ претерпевает синий сдвиг при уменьшении их размера, а интенсивность ФЛ увеличивается, что объясняется увеличением эффективной ширины запрещенной зоны и уменьшением времени излучательной рекомбинации вследствие эффекта квантового ограничения [45, 50].

Наконец, одним из важных свидетельств справедливости модели квантоворазмерного ограничения служит обнаруженная при температуре менее 70 K тонкая структура спектра ФЛ pSi, соответствующая ФЛ квантовых нитей различного размера [51, 52], рис. 1.

В то же время, альтернативные теории не нашли существенного экспериментального подтверждения. Так модели люминесценции поверхностных комплексов типа SiH_x или аморфной фазы кремния не могут объяснить факт отсутствия люминесценции pSi с невысоким значением пористости и зависимость спектра ФЛ от размера пор. Кроме того, температурные зависимости ФЛ аморфного и пористого кремния сильно отличаются между собой [25]. Таким образом, модель квантоворазмерного ограничения наиболее полно объясняет всю совокупность экспериментальных результатов по исследованию поглощения и люминесценции pSi.

Несмотря на достигнутое согласие в вопросах природы люминесценции пористого кремния, связанным с квантоворазмерным ограничением зарядов, существуют различные точки зрения на процессы аннигиляции носителей заряда в квантовых нитях и нанокристаллах пористого кремния. Например, до конца не ясна роль поверхности в процессе излучательной рекомбинации. Кроме этого, нет однозначного ответа на вопрос рекомбинация каких носителей заряда ответственна за люминесценцию — свободных электронов и дырок или экситонов.

Наиболее убедительной в этом смысле является модель пассивирования поверхности пористого кремния различными молекулярными группами [53, 54]. В данной модели считается, что спектр поглощения pSi определяется квантово-

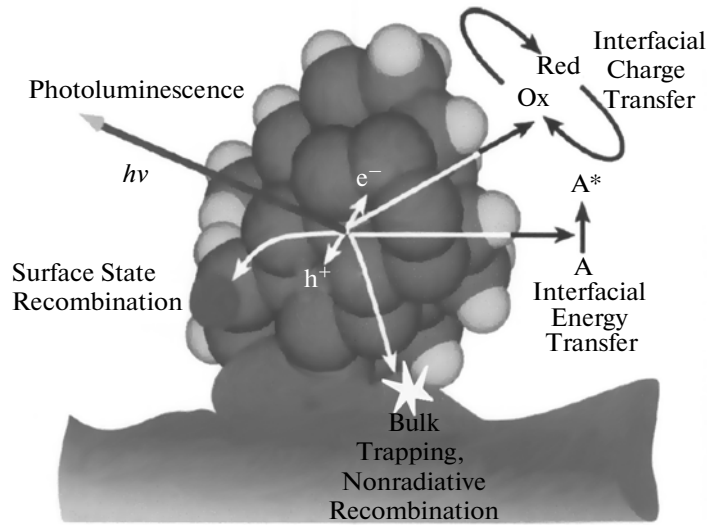


Рис. 2. Возможные пути релаксации возбужденных носителей в нанокристалле pSi. Данные взяты из работы [55].

размерным эффектом, в то время как на процесс рекомбинации существенное влияние оказывают поверхностные состояния. Процесс пассивации поверхности, например, водородом или кислородом, с одной стороны, перекрывает канал безызлучательной рекомбинации. С другой стороны, при этом могут образовываться локализованные поверхностные состояния, и процесс излучательной рекомбинации в этом случае может происходить как в объеме нанокристаллов кремния, так и через локализованные поверхностные состояния. Схематично возможные пути релаксации возбужденных носителей в нанокристалле pSi представлены на рис. 2.

Рассмотрим результаты исследования ФЛ окисленного pSi. В ряде работ показано, что образцы пористого кремния, выдержанные на воздухе, обладают гораздо более яркой фотолюминесценцией, чем свежеприготовленные [56–58]. При этом наиболее интенсивный рост ФЛ происходит в течении первых 40–60 дней. Помимо роста интенсивности ФЛ pSi при его окислении, наблюдается сдвиг максимума люминесценции в синюю область. Так как при окислении происходит пассивация оборванных связей на поверхности pSi и уменьшение размеров нанокристаллов, эти данные хорошо согласуются с приведенными выше представлениями о механизме люминесценции pSi.

Следует также упомянуть о наличии в некоторых сильно окисленных образцах pSi ФЛ в синезеленой области спектра, с характерным временем затухания на уровне наносекунд. В работе [25] данная полоса ФЛ обозначена как F (от fast), в противоположность люминесценции в неокис-

ленном pSi, которая обозначена как S (от slow) полоса [25]. Время затухания ФЛ в неокисленном pSi составляет от единиц до сотен микросекунд. Данный факт косвенно свидетельствует о различной природе ФЛ F и S полос. Считается, что F-полоса возникает за счет излучательной рекомбинации на локализованных уровнях либо в оксидном слое, либо в интерфейсном слое между оксидом и кремнием [25].

Помимо ФЛ, pSi обладает еще целым рядом уникальных оптических и фотофизических свойств. Одно из них заключается в модификации показателя преломления кремния при его травлении. Так как характерный размер пор мезо- и нанопористого кремния существенно меньше длины волны электромагнитного излучения оптического диапазона, такие образцы pSi можно рассматривать как оптически однородную среду с эффективным показателем преломления меньшим, чем в монокристаллическом кремнии. В частности, в образцах мезопористого кремния вариация значения пористости может позволить добиться изменения показателя преломления в диапазоне от 1.9 до 1.5 [13]. Окисление pSi позволяет создать материал прозрачный в видимой области.

Как было отмечено выше, при травлении сильнолегированного pSi p-типа наблюдается сильная анизотропия направления роста пор, что приводит к появлению в pSi формы двулучепреломления. Так как преимущественным направлением роста пор является направление $\langle 100 \rangle$, травление подложек с кристаллографической ориентацией (110) или (211) приводит к тому, что слои мезопористого кремния будут обладать свой-

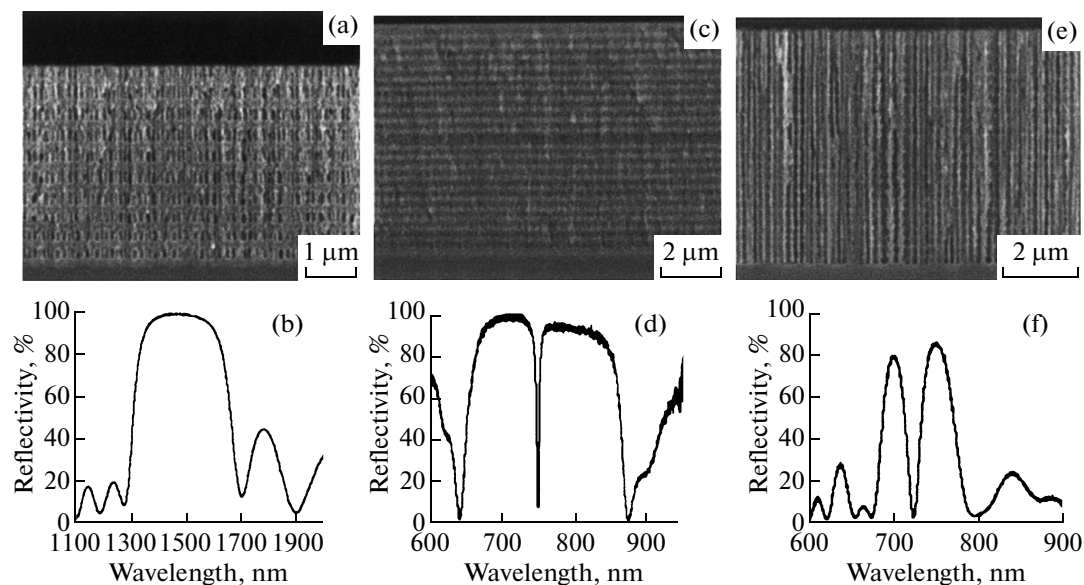


Рис. 3. Примеры фотонных структур на базе pSi и спектр их отражения. Изображения взяты из работы [59]. (а) Изображение разреза Брегговского зеркала на базе pSi, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), (б) спектр отражения Брегговского зеркала, (с) и (d) СЭМ изображение разреза и спектр отражения микрорезонатора из мезопористого кремния, пористость слоев 75% и 50%. (е) и (f) спектр отражения Брегговского зеркала, (с) и (d) СЭМ изображение разреза и спектр отражения микрорезонатора из макропористого кремния, пористость слоев 80% и 75%.

ством отрицательного одноосного кристалла, у которого оптическая ось лежит в плоскости поверхности. При травлении подложек с ориентацией (100) оптическая ось будет перпендикулярна поверхности и заметное двулучепреломление будет наблюдаться только для лучей, падающих под углом. Величина $\Delta n = n_o - n_c$ в pSi для ИК области может достигать 0.24, что выше, чем в исландском шпате $\Delta n = 0.15$ [13].

Так как эффективный показатель преломления pSi зависит от величины пористости, возникает возможность его модулирования за счет изменения плотности тока в процессе травления. На практике эту возможность используют для создания на основе pSi одномерных фотонных структур типа Брегговских зеркал и микрорезонаторов, которые представляют собой полость, заключенную между двумя Брегговскими зеркалами. На сегодняшний день технология травления кремния позволяет создавать высокорегулярные одномерные фотонные структуры, в которых количество слоев достигает нескольких десятков. На рис. 3 представлены фотографии подобных структур, сделанные с помощью электронного микроскопа [59], и спектры их отражения.

Спектр отражения качественного Брегговского зеркала на основе pSi представляет собой практически ступенчатую П-образную кривую, с величиной R более 99% [11, 60, 61], а ширина моды оптического микрорезонатора на основе pSi мо-

жет достигать всего ~1 нм [62]. Существуют работы, в которых сообщается об использовании связанных микрорезонаторов, когда в одной пластине формируется два микрорезонатора, разделенных общим Брегговским зеркалом [63]. Варьируя толщину слоев, которая должна быть порядка длины волны света, и величину их пористости можно добиться создания качественных одномерных фотонных структур, которые могут модулировать спектр электромагнитное излучения в ИК диапазоне, а окисленный pSi дает возможность создания фотонных структур для видимого и даже УФ диапазона [11, 60]. Подобные структуры находят свое применение как в фотонике, так и при создании различных сенсоров основанных на эффекте изменения резонансной частоты спектра отражения или ФЛ.

В фотонике структуры на основе pSi используются для модификации спектра ФЛ собственно pSi [64, 65], органических красителей и квантовых точек [63, 66, 67], создания интерференционных зеркал [11, 60, 61] и генерации оптических гармоник [68–70]. Например, в работе [63] сообщается о результатах исследования ФЛ красителя LDS 751 ($\lambda_{ФЛ}$ 600–750 нм), внедренного в раствор в уединенный и двойной связанный pSi микрорезонаторы. Для обоих случаев авторы, наблюдали сужение линии люминесценции красителя и возрастание ее амплитуды, сопровождаемые пространственной модуляцией излучения:

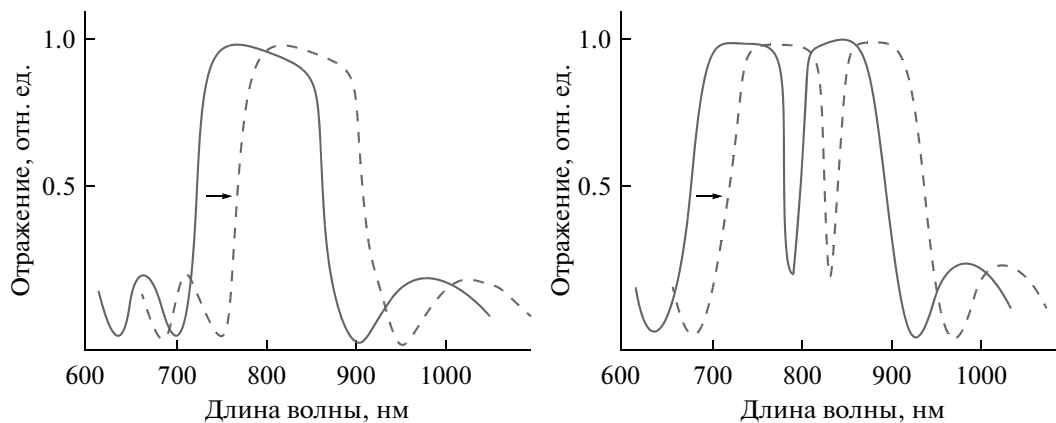


Рис. 4. Пример характерного изменения спектра отражения Брегговского зеркала и микрорезонатора на основе pSi при сорбции в порах различных веществ. Сплошная линия – исходный спектр отражения, штрих – спектр отражения, после сорбции в порах некоторого вещества.

усиление ФЛ наблюдалось лишь в определенном диапазоне углов относительно нормали к поверхности (до 60°), причем полученные характеристики соответствовали расчетным значениям, а спектральная ширина линии ФЛ была близка к ширине мод микрорезонатора [63].

Похожие результаты были получены в работе [71], в которой также использовался двойной связанный резонатор, а объектом исследования был белок, меченный красителем Су-3-Н. Одна из мод микрорезонатора была настроена на спектр поглощения молекул красителя, а другая на спектр его ФЛ, что позволило резонансно возбуждать молекулы красителя и усиливать их ФЛ. Авторы работы показали, что созданный ими pSi микрорезонатор позволяет обнаруживать около 10^{-12} М меченного белка, в то время как только 10^{-7} М белка может быть детектировано без использования микрорезонатора. Данный результат свидетельствует о широких возможностях применения фотонных структур на основе pSi в флуоресцентных биологических методах анализа, в частности при создании флуоресцентных биочипов. В этом направлении уже ведутся активные исследования, показавшие возможность создания слоев пористого кремния различной геометрической формы и селективного прикрепления к ним, за счет химической модификации поверхности, меченых красителями биологических объектов, в том числе таких крупных как клетки [72, 73]. Очевидно, что сочетание данных результатов и эффекта усиления люминесценции в микрорезонаторе могло бы дать новый качественный импульс в развитии флуоресцентных биоаналитических методик.

В области нелинейно-оптических преобразований, в частности генерации гармоник интерес к фотонным структурам обусловлен возможностью улучшения преобразования оптической частоты

за счет усиления электромагнитного поля внутри микрорезонатора и гигантской дисперсией на краях запрещенной фотонной зоны [74, 75]. При этом pSi, вследствие высокого значения двулучепреломления и простой технологии изготовления этого материала, может составить серьезную конкуренцию фотонным структурам на основе других материалов.

Большое количество работ с использованием фотонных структур на pSi, как уже было отмечено выше, посвящено созданию сенсоров, основанных на эффекте сдвига спектра их отражения при сорбции в порах различных молекул, рис. 4. Физически это явление связано с изменением эффективного показателя преломления пористых слоев кремния в процессе сорбции.

Для создания датчиков и сенсоров такого рода используют как моно- или двухслойные структуры pSi, так и многослойные Брегговские зеркала и микрорезонаторы, которые не обладают собственной ФЛ. Такой подход обусловлен необходимостью иметь поры достаточно большого размера для эффективного внедрения в них исследуемых молекул. С целью стабилизации свойств pSi фотонных структур, они в ряде случаев подвергаются предварительному отжигу, для формирования на поверхности оксидного слоя [76, 77]. Чаще всего исследуемые молекулы вводятся в слои pSi из раствора с последующим высушиванием и промывкой, хотя есть случаи нанесения аналита и из газовой фазы [78].

В целом подобные сенсоры не могут отличаться высокой селективностью, так как на изменение спектра отражения влияет не только тип молекул аналита, но и их концентрация. Для преодоления данного недостатка в pSi был использован микрорезонатор, обладающий собственной ФЛ [17], а в качестве исследуемых молекул – спирты и пре-

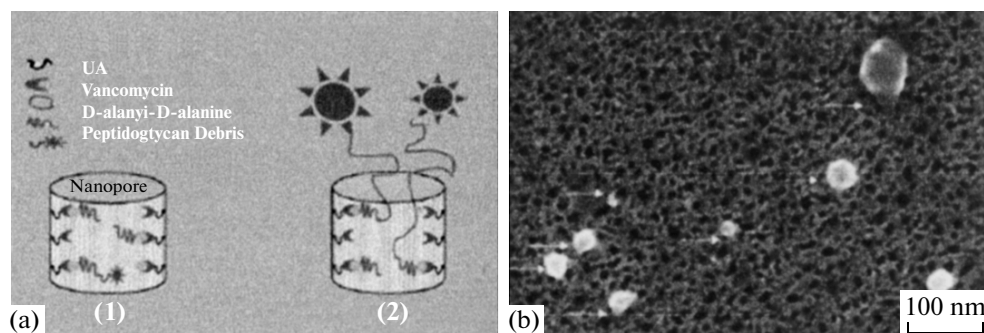


Рис. 5. (а) схема двух возможных способов прикрепления бактерии к стенкам pSi (1) небольшие объекты проникают внутрь пор и локализуются на внутренней стенке нанопор, и (2) большой объект находится на поверхности, а его фрагмент проникает в поры, (б) СЭМ изображения поверхности модифицированного pSi с клетками бактерии на поверхности (фрагмент бактерии проник в поры, показано стрелками). Рисунок взят из работы [81].

дельные углеводороды. В полученной двухпараметрической системе наряду со сдвигом резонансного пика в спектре отражения микрорезонатора наблюдалось тушение ФЛ pSi, обусловленное изменением диэлектрической проницаемости слоев pSi [17]. В другой работе, где pSi микрорезонатор использовали для детектирования молекул тринитротолуола (ТНТ) [78], для улучшения селективности использован эффект тушения флуоресценции не самого pSi, а слоя органического полупроводника МЕН-PPV, нанесенного на поверхность микрорезонатора. Поскольку фотолюминесценция МЕН-PPV селективно тушится нитросоединениями, а за счет микрорезонатора ее спектр модулирован, сорбция паров ТНТ приводит как к сдвигу резонансной линии ФЛ, так и к ее общему падению, что увеличивает чувствительность предложенного сенсора.

Наиболее перспективной областью применения pSi фотонных структур является биосенсорика. В этой области существуют работы, посвященные детектированию белков [79], ферментов [76], ДНК [77,80] и даже бактерий [81]. При этом указывается на возможность не только качественного, но и количественного анализа.

Селективность при создании биосенсоров на основе pSi достигается за счет предварительной химической модификации поверхности pSi. Так в работе [77] показана возможность селективной иммобилизации Брегговского pSi зеркала целевой ДНК, при этом раствор другой ДНК не оказывал на спектр отражения зеркала никакого заметного влияния.

Отдельно можно выделить работу [81], в которой продемонстрирована возможность детектирования с помощью pSi микрорезонатора такого крупного объекта как бактерия. Хотя размер пор pSi существенно меньше размера бактерии, предварительная модификация поверхности pSi позволяет осуществить селективное прикрепление

D-alanyl-D-alanine of bacteria, который обладает малыми размерами и способен к проникновению в поры, рис. 5.

Из приведенного примера видно, что геометрический размер пор может являться еще одним параметром для достижения селективности при создании биосенсоров. Подобный подход эффективно использован в работе [76], где на основе двойного слоя мезопористого кремния осуществлен мониторинг активности фермента в реальном времени. Структура, использованная авторами [76] состояла из двух слоев, верхний имел характерный размер пор ~ 100 нм, а нижний ~ 6 нм. Молекулы фермента за счет геометрического фактора не могут проникать в нижний слой, однако продукт их реакции с субстратом легко туда проникает, что можно детектировать с помощью Фурье-спектроскопии.

В заключение данного раздела следует отметить возможность объединения методов детектирования люминесценции и спектров отражения в рамках одной фотонной структуры на базе pSi [79]. Внедрение глюкозооксидазы (обладает естественной ФЛ) и меченого красителем стрептавидина в фотонные структуры на базе pSi (монослой, зеркало и микрорезонатор) приводит к сдвигу спектров отражения в красную область [79]. Дополнительным каналом детектирования, который существенно повышает достоверность анализа, служит сигнал ФЛ, который заметно выше для зеркала и микрорезонатора по сравнению с монослоем pSi [79].

3. ПЕРЕНОС ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЗАРЯДА В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Одним из важных фотофизических свойств молекулярных и нано-биогибридных систем является возможность переноса энергии оптического возбуждения от одного компонента такой

системы (донора) к другому (акцептору). Перенос энергии может происходить как излучательно, за счет перепоглощения, так и безызлучательно, по механизмам Декстера или Ферстера [82]. Важно, что при облучении пористого кремния видимым или УФ излучением возможен не только перенос возбуждения, но и заряда, например, на сорбированную молекулу, что, в принципе, можно рассматривать, как безызлучательный перенос.

Безызлучательные механизмы переноса возбуждения представляют наибольший интерес, так как их эффективность крайне чувствительна к расстоянию между донором и акцептором. Наибольшее практическое значение из них имеет Ферстеровский механизм (FRET), так как характерные расстояния, на которых он проявляется, сопоставим с размерами самих объектов системы. Данное обстоятельство, а также высокая эффективность FRET при правильном подборе спектральных характеристик донора и акцептора является основой многих практических приложений данного эффекта [83–86].

Особенностью pSi является возможность управления положением максимумов спектров поглощения и ФЛ за счет квантоворазмерного эффекта. Таким образом, варьируя размер пор можно, в принципе, подбирать оптимальные условия резонанса для конкретного донора или акцептора энергии. На сегодняшний день существует достаточно большое количество работ, посвященных изучению нанокомпозитов на базе pSi со свойством переноса энергии, причем как от pSi к сорбированным молекулам [87–90], так и наоборот [91–93].

Применительно к фотонике и лазерной физике представляют интерес работы, посвященные переносу возбуждения от pSi к молекулам красителей родаминового ряда [87, 90, 94, 95], спектр поглощения которых перекрывается со спектром ФЛ пористого кремния. При этом важно отметить, что спектр поглощения pSi существенно шире, чем у молекул красителей, что расширяет возможности их возбуждения различными длинами волн. Показано, что нано-композиты на основе pSi и окисленного пористого кремния (OpSi) могут эффективно переносить возбуждение от пористой кремниевой матрице к молекулам красителей. Для возбуждения pSi использовали излучение спектрального диапазона, лежащего вне полосы поглощения красителей. Также показано, что хотя в OpSi по сравнению с обычным pSi может быть сорбировано большее количество молекул красителя, эффективность переноса возбуждения от OpSi к молекулам красителя ниже, чем от pSi за счет увеличения расстояния между молекулами красителя и нанокристаллами кремния [90].

Интересные результаты получены в работе [87], где исследовался перенос энергии в системах pSi/rhodamine 110 (Rh 110) и OpSi/Rh 110. Rh 110 имеет относительно узкую полосу поглощения с максимумом в районе 500 нм, а не окисленный pSi имеет спектр излучения в красно-оранжевой области спектра и не может эффективно передавать энергию Rh 110, что и наблюдали авторы работы [87]. С другой стороны, как отмечалось выше, OpSi обладает ФЛ в сине-зеленой области и, следовательно, может быть эффективным донором энергии для Rh 110. Исследования спектров ФЛ с временной задержкой относительно возбуждающего лазерного импульса показали, что передача энергии в системе OpSi/Rh 110 происходит на достаточно большом временном масштабе (~100 мкс). Кроме того, авторы работы [87] обратили внимание на то, что интенсивность зеленой люминесценции Rh 110 в системе OpSi/Rh 110, выше чем интенсивность синей полосы ФЛ OpSi. Данный факт указывает на наличие дополнительного канала передачи энергии, который связан с наличием в OpSi долгоживущих безызлучательных состояний.

Помимо переноса энергии от pSi к молекулам красителей изучаются и другие подобные системы, включая тушение ФЛ pSi ионами Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} [96, 97] и перенос энергии от наночастиц pSi и Si к органическим комплексам с переходными металлами Ru и Os [88, 98]. Было показано [88], что эффективность переноса может контролировать за счет длины углеводородной цепи комплекса, а характерное время процесса составляло 10^{-9} с. Очевидно, что перечисленные эффекты могут применяться в фотонике и при создании сенсоров [55].

Вместе с тем при сорбции на поверхности pSi молекул из газовой или жидкой фазы, помимо механизма связанного с переносом энергии следует упомянуть и о других процессах, приводящих к тушению ФЛ pSi.

Во-первых, это эффект, связанный с увеличением диэлектрической проницаемости в пространстве между порами [99, 100]. Данный эффект проявляется при введении в pSi органических растворителей, например спиртов, спектр поглощения которых лежит в синей и УФ области и не перекрывается со спектром ФЛ pSi. Вместе с тем увеличение диэлектрической проницаемости в пространстве между порами приводит к падению энергии связи экситонов в pSi и уменьшает вероятность излучательной рекомбинации.

Во-вторых, это эффекты связанные не с переносом энергии, а с переносом возбужденного электрона от нанокристаллов кремния на вакантную орбиталь сорбированной молекулы. Данный механизм тушения ФЛ характерен при сорбции на

pSi молекул с высоким сродством к электрону, например, NO, NCh [101], паров некоторых органических растворителей [102], нитроароматических молекул [103, 104]. Последний случай представляет отдельный интерес, так как может являться основой для создания сенсоров взрывчатых веществ.

Еще одной важной особенностью безызлучательного переноса энергии в нанокompозитах на основе pSi является возможность возбуждения сорбированных молекул в состояние, которое характеризуется изменением мультиплетности. Важно отметить, что такой процесс невозможен за счет прямого поглощения света, так как изменение мультиплетности запрещено правилами отбора оптических переходов. Подобный перенос энергии продемонстрирован, например, для растворов ароматических молекул в толуоле [89], которые в результате возбуждаются в нижнее триплетное состояние.

Вместе с тем наибольший интерес в настоящее время привлечен к возможности генерации с помощью pSi и нанокристаллов кремния (nc-Si) синглетного кислорода $^1\text{O}_2$, который находит приложение в фотодинамической терапии онкологических заболеваний. В этом смысле пористый кремний является крайне перспективным материалом, так как в отличие от большинства других фотосенсибилизаторов нетоксичен и подвержен процессу биодegradации, что будет более подробно рассмотрено в следующем разделе.

Впервые возможность фотосенсибилизации синглетного кислорода с помощью nc-Si была продемонстрирована в работах [105–108]. Чаще всего в работах, посвященных генерации синглетного кислорода, нанокристаллы кремния получают путем механического измельчения отслоенной от подложки пленки нанопористого кремния. Для отслоения пленки pSi на конечном этапе травления кратковременно резко повышают плотность тока до $\sim 600 \text{ mA/cm}^2$ [109, 110].

Как было установлено в работах [107, 108] перенос энергии от нанокристаллов кремния к молекулам O_2 реализуется через механизм прямого электронного обмена (механизм Декстера). Для возбуждения nc-Si используют лазерное излучение как видимого, так и УФ диапазона. К настоящему времени показана возможность генерации синглетного кислорода при его сорбции на поверхности nc-Si из газовой фазы, неводных, а также водных растворов [109, 111]. Последний случай является наиболее важным с практической точки зрения. Высокая эффективность процесса переноса энергии обусловлена близостью энергии экситонов nc-Si к энергии электронных переходов в молекуле O_2 . Молекулярный кислород обладает основным триплетным состоянием со спином $1 - ^3\Sigma$ и двумя возбужденными синглетными

со спином $0 - ^1\Delta$ и $^1\Sigma$, с энергиями перехода 0.98 и 1.63 эВ соответственно [111]. Исследование ФЛ nc-Si в процесс генерации синглетного кислорода показывает, что наибольшее обратимое тушение ФЛ наблюдается на длине волны, соответствующей энергии кванта $\sim 1.6 \text{ эВ}$, что связано с возбуждением кислорода в состояние $^1\Sigma$ [109, 111]. Вместе с тем, есть сообщения, что в водных суспензиях nc-Si наряду с $^1\text{O}_2$ возможно образование соединений типа 2O_2^- , о чем косвенно свидетельствует сильное падение ФЛ nc-Si в области 2.15 эВ [109].

Помимо анализа спектров и кинетики ФЛ nc-Si при изучении процесса генерации синглетного кислорода с помощью nc-Si применяют ЭПР-диагностику [110] и регистрируют спектр фосфоресценции синглетного кислорода на переходе ($^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ [112]). Совокупность данных позволяет утверждать, что при фотовозбуждении nc-Si до 50% сорбированных на его поверхности молекул кислорода переходит в синглетное состояние [109, 110].

До настоящего момента были рассмотрены примеры переноса возбуждения от pSi и nc-Si на сорбированные молекулы. Вместе с тем, молекулы красителей спектр ФЛ которых перекрывается со спектром поглощения pSi, в ряде случаев могут выступать в роли доноров энергии. Так, тушение люминесценции Boradiazaindacene (BODIPY) на поверхности pSi и возможность применения этого эффекта для контроля толщины оксидного слоя на поверхности кремниевой подложки было продемонстрировано в работе [93]. Образец pSi был получен путем электрохимического травления пластины p-типа и представлял собой микросферы диаметром 1–15 мкм на поверхности, которых находились наночастицы кремния. Молекулы BODIPY были ковалентно привязаны к поверхности pSi, и их ФЛ изучалась методом флуоресцентной микроскопии с измерением времени жизни (fluorescence lifetime imaging microscopy – FLIM) в процессе естественного окисления pSi на воздухе в течение 70 дней [93]. На начальном этапе исследований интенсивность ФЛ красителя была невелика, тогда как по мере окисления поверхности pSi расстояние между молекулами BODIPY и наночастицами кремния увеличивалось, что проявлялось в возрастании интенсивности ФЛ и увеличении времени ее затухания. FLIM исследования показали, что свечение молекул красителя позволяет получить картину распределения оксидного слоя на поверхности кремния. Этот результат может найти практическое применение в технологии кремниевых оптоэлектронных устройств, солнечных батарей и сенсоров, работа которых лимитируется окислением кремния [93].

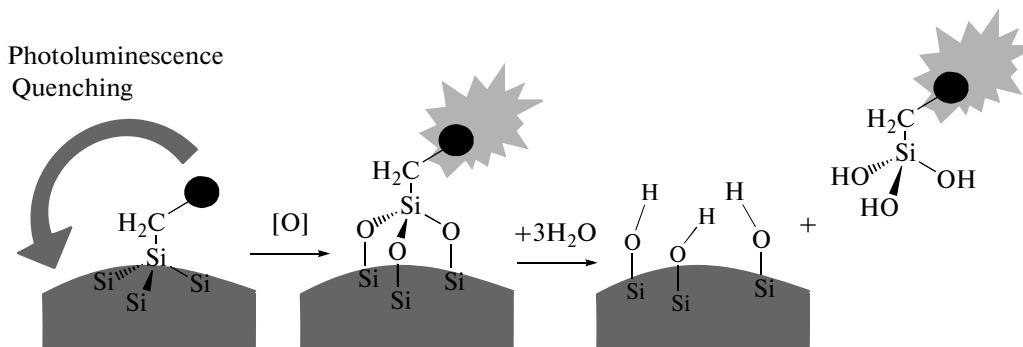


Рис. 6. Схема использования pSi для контролируемой по сигналу ФЛ люминофора доставки противоракового препарата. Рисунок взят из работы [91].

Перенос энергии от сорбированных молекул к pSi также находит свое применение и в области биомедицины [91, 92]. В работе [92] продемонстрирована возможность детектирования активности фермента протеазы при использовании pSi в качестве акцептора энергии. В данной работе в слой пористого кремния с размером пор ~ 10 нм был из раствора в этаноле внедрен краситель — fluorescein, люминесценция которого эффективно тушится pSi, что было подтверждено контрольными экспериментами с гладким кварцем и окисленным пористым кремнием. Поверхность кремния слегка окисляли путем термического отжига для придания ей гидрофобных свойств, после чего на поверхность pSi наносили слой белка — zein. Пленка zein образует на поверхности pSi защитный слой, который препятствует проникновению в поры других веществ, например, воды. Добавление к полученной системе раствора Pro-nase E в следствии реакции с zein разрушает этот слой, и в поры проникает дополнительно вещество, которое частично разделяет молекулы красителя и нанокристаллы кремния, приводя к увеличению сигнала ФЛ pSi.

В работе [91] частицы мезопористого кремния предлагают использовать для доставки в организм противоракового препарата доксорубина, ковалентно связанного с частицами pSi. Флуоресценция ковалентно связанных с теми же частицами pSi молекул красителя Alexa Fluor 488 сильно потушена микрочастицами pSi. Однако по мере окисления pSi ковалентная связь разрывается и как молекулы доксорубина так и красителя освобождаются, после чего молекулы Alexa Fluor 488 начинают эффективно люминесцировать, рис. 6. Предложенная технология позволяет осуществить контролируемую с помощью сигнала ФЛ и управляемую за счет окисления доставку противоракового препарата.

4. БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Одной из активно развивающихся областей практического использования наноструктур является биомедицина с применением полупроводниковых квантовых точек [113–115], металлических наночастиц [116], или углеродных нанотрубок [19, 117]. При этом можно выделить два основных направления использования наноструктур; диагностика и терапия. Пористый кремний, в силу своей развитой поверхности, люминесцентных свойств, а также возможности создания структур с разным размером пор может быть использован в обоих направлениях.

Примеры использования pSi для создания биосенсоров были рассмотрены ранее. В данной части обзора основное внимание будет уделено терапевтическим приложениям pSi и nc-Si, которым в настоящее время посвящено большое количество оригинальных работ и обзоров [118]. Как известно, кремний в виде микроэлемента участвует в естественном метаболизме человека и других живых существ. Он химически нетоксичен и подвержен естественному биоразложению, промежуточной стадией которого является образование SiO_2 . Тем не менее, поскольку при применении наноструктур на основе pSi можно было предположить наличие неожиданных негативных явлений, вопросам биосовместимости pSi посвящено значительное количество работ [119–122]. Показано, что источниками некоторой токсичности наночастиц пористого кремния являются силаны (SiH_4), основой для образования которых служат соединения на поверхности пористого кремния типа Si-H , SiH_2 , и SiH_3 , и конечные продукты биоразложения кремния — кремниевая кислота и ортосиликат-ионы (SiO_4^{4-}), однако последние представляют опасность только при высоких концентрациях [122]. Для устранения негативного влияния силанов, а также для придания поверхности наноча-

стиц пористого кремния гидрофильных свойств их обычно подвергают предварительному термическому или химическому окислению и последующей химической модификации поверхности. Тот факт, что одного окисления недостаточно для устранения негативных последствий, связанных с силианом показан в работе [119], где обнаружено, что как пористые так и непористые частицы кварца размером от 25 до 250 нм приводят к гемолизу эритроцитов. Этот процесс зависит как от размера так и от концентрации частиц, причем более губительными для эритроцитов являются частицы небольшого размера. Однако было обнаружено, что пористые частицы кремния при одинаковой концентрации с непористыми имеют пониженную гемолитическую активность. Так непористые частицы диаметром ~150 нм в концентрации 200 мкг/мл через 3 часа эксперимента приводили к гемолизу 60% эритроцитов, для пористых частиц процент гемолиза эритроцитов составлял менее 10%, а 60% соответствовало концентрации 1600 мкг/мл. Пониженную гемолитическую активность пористых частиц связывают с меньшим количеством силинольных групп на поверхности контакта с клетками крови [119]. Для снижения гемолитической активности наночастиц пористого кварца авторы [119] предлагают использовать химическую модификацию поверхности с помощью PEG-silane. Данный подход позволил практически полностью устранить возможность гемолиза эритроцитов частицами пористого кварца даже при их высокой концентрации.

Основными направлениями практического применения наночастиц пористого кремния в биомедицине является доставка лекарств и фотодинамическая терапия. Продемонстрирована возможность *in vitro* release доксорубина [123], стероида дексаметазона [124], ибупрофена [125] и других препаратов. Интересные результаты представлены в работе [126], в которой сообщается о создании на основе поверхностно функционализированного мезопористого кремния саморегулирующейся системы доставки инсулина. Инсулин внедряли внутрь пористой частицы, которую дополнительно функционализировали борной кислотой. Такая система оказалась селективно чувствительной к наличию в ее окружении углеводов (глюкозы, фруктозы и т.д.) в смысле высвобождения инсулина.

Постепенно исследования с использованием наночастиц pSi переходят в область *in vivo* приложений. Например, в работе [127] сообщается об использовании pSi частиц ~100 нм в экспериментах на лабораторных крысах по доставке доксорубина к раковой опухоли. При экспериментах *in vivo* исследователи сталкиваются с необходимостью контроля скорости биоразложения кремни-

евых наночастиц и отслеживания их распределения в организме.

Для стабилизации поверхности наночастиц кремния и снижения скорости их биоразложения возможно покрытие частиц полимерной оболочкой [127] или карбонизация их поверхности [122, 128]. Подобные подходы позволяют наночастицам кремния оставаться в организме до 4–6 часов. Кроме того продемонстрировано, что карбонизированные частицы пористого кремния могут быть напрямую введены в организм лабораторных крыс через рот, при этом они без осложнений могут преодолевать желудочно-кишечный тракт [128].

Для отслеживания распределения частиц pSi в организме используют их ФЛ [127]. Квантовый выход ФЛ используемых частиц, составляя 10%, достаточно высок для отслеживания pSi и ее интенсивность коррелирует со степенью биодеградации введенных в организм частиц pSi.

Альтернативные методы отслеживания наночастиц pSi основаны на возможности внедрения в них изотопов ^{18}F [128, 129], что позволяет использовать позитронную томографию, либо нанокристаллов магнетита детектируемых методом магнитной томографии [130, 131]. Кроме возможности отслеживать положение частиц pSi, магнитные метки позволяют осуществлять их селективную локализацию в заданной области пространства с помощью магнитного поля, что может иметь важное значение для разработки нетоксичных систем селективной доставки лекарств.

Помимо доставки лекарств, наночастицы pSi могут быть использованы в фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Основой данного метода является фотостимулированная генерация синглетного кислорода в органе или ткани, в которую введено специальное вещество – фотосенсибилизатор. При этом главным преимуществом кремния, как и в случае доставки лекарств, является его бисовместимость и возможность естественного биоразложения.

До настоящего времени в клинической практике в качестве фотосенсибилизаторов использовались молекулы ароматических соединений, которые с трудом выводятся из организма и имеют слабую полосу поглощения в длинноволновой области [132, 133]. В результате у пациентов развивались краткосрочные и долгосрочные побочные эффекты, связанные с повышенной светочувствительностью, покраснением кожи, металлический привкусом во рту и т.д. [132, 133]. Хотя фотосенсибилизаторы второго поколения имели более длинноволновую полосу поглощения, что является преимуществом как на стадии лечения (более глубокое проникновение света в ткани) так и с точки зрения устранения побочных эффектов, многие из этих препаратов были гидро-

фобными, что требовало дополнительных усилий по организации их доставки к пораженным органам и тканям [133]. Очевидно, что с этих точек зрения пористый кремний обладает несомненными преимуществами, так как, во-первых, он подвержен быстрому естественному биоразложению, и, во-вторых, он обладает широкой полосой поглощения в том числе в диапазоне более 700 нм. Кроме того посредством поверхностной функционализации (например окислением) можно легко управлять гидрофильными и гидрофобными свойствами его поверхности.

Помимо перечисленных преимуществ отмечается, что кроме генерации синглетного кислорода и других соединений типа O_2^- , наночастицы пористого кремния, поглощая лазерное излучение и нагреваясь, способны оказывать термическое воздействие на раковые клетки [132, 134]. В последние несколько лет большой интерес с точки зрения фотодинамической терапии привлечен к углеродным нанотрубкам (УНТ), которые демонстрируют возможность термического разрушения раковых клеток при их облучении. В работе [132] проведено сравнение свойств рSi и УНТ с точек зрения генерации синглетного кислорода и возможности термического воздействия. Показано, что эффективность генерации 1O_2 с помощью рSi ниже, причем негативным эффектом в данном случае является его фотоокисление, которое ухудшает процесс передачи энергии молекулам кислорода. С другой стороны возможность термического воздействия на раковые клетки с помощью рSi выше, чем с помощью УНТ. В целом, использование рSi предпочтительно, так как фотостимулированная генерация 1O_2 с его использованием не сопровождается образованием токсичных веществ и его производство существенно дешевле.

К настоящему времени уже продемонстрирована возможность эффективного применения фотосенсибилизатора на основе рSi *in vitro* для подавления жизнедеятельности раковых клеток NIH-3T3 [111, 133], HeLa [133], CT-26 cells [134]. Важно подчеркнуть, что в работе [134] помимо экспериментов *in vitro* проводились и эксперименты *in vivo*, в которых на лабораторных мышах с привитыми клетками рака толстой кишки (CT-26), изучалась возможность практического использования фотосенсибилизатора на основе наночастиц рSi. Мышей в течении 25 дней облучали лазерным излучением ближнего ИК диапазона с интенсивностью 1.5 W/cm^2 . Результаты экспериментов показали, что раковые клетки полностью уничтожаются в течении 5 дней, а рецидива заболевания не наблюдается по крайней мере в течении 3 месяцев после лечения.

В заключение следует отметить, что развитие, а также внедрение в практику фотодинамической терапии на основе рSi (как и других наноматериалов) осложняется отсутствием избирательности накопления кремниевых частиц в раковых клетках. Возможное решение этой проблемы заключается в поверхностной функционализации наночастиц рSi специфическими антителами или другими агентами селективными по отношению к раковым клеткам.

5. ФОТОПРОЦЕССЫ, ПРОХОДЯЩИЕ ПРИ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Еще одним важным фотофизическим свойством рSi, связанным с переносом возбуждения и заряда на сорбированные молекулы, является лазерностимулированная десорбция/ионизация.

Первые эксперименты по мощному лазерному воздействию на пористый кремния были проведены в конце 90-х годов XX века. В работе [135] с помощью люминесценции и времяпролетной масс-спектрометрии подробно исследованы фотопроцессы, инициированные на поверхности пористого кремния при его возбуждении лазерным излучением с различными длинами волн ($\lambda = 266, 337, 532 \text{ нм}$) и в широком диапазоне интенсивностей (до $2 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$). Установлено, что при высоких интенсивностях возбуждающего излучения амплитуда сигнала люминесценции испытывает насыщение и наблюдается коротковолновый сдвиг спектров, что связано с высокой концентрацией возбужденных носителей. Это приводит к увеличению вероятности наблюдаемой экспериментально неравновесной фотодесорбции H_2 и Si с поверхности пористого кремния.

В работе [136] в рSi наблюдался эффект резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения на сорбированные в поры молекулы I_2 . С помощью метода масс-спектрометрии показано, что возбуждение йода через механизм резонансного переноса приводит к десорбции сорбированных молекул I_2 с относительно высокими (3–1 эВ) кинетическими энергиями.

В 1999 г. был открыт эффект лазерной десорбции, сопровождающийся ионизацией сорбированной молекулой [18]. Метод получил название DIOS (desorption ionization on porous silicon) и к настоящему времени достаточно успешно зарекомендовал себя в масс-спектрометрии (MS). Метод DIOS во многом аналогичен широко распространенному в масс-спектрометрии методу матричной десорбции/ионизации — MAILDI. Обе методики относятся к так называемым мягким методам ионизации, которые позволяют ионизовать большие молекулы массой до 10^5 Da практически без

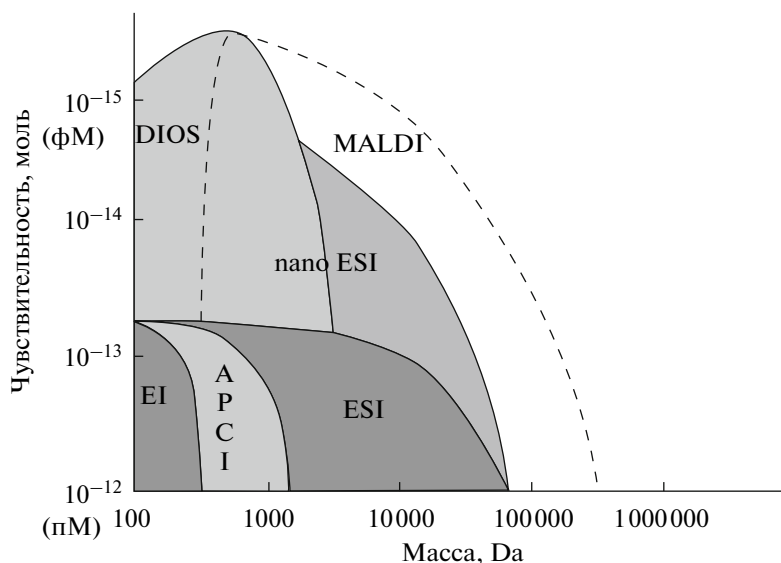


Рис. 7. Место DIOS среди других методов ионизации, применяемых в масс-спектрометрии. EI — ионизация электронным ударом, APCI — химическая ионизация при атмосферном давлении, ESI — электроспрей, nanoESI — наноспрей. Рисунок взят из работы [141].

диссоциации. Основным преимуществом DIOS является отсутствие в масс-спектре фонового сигнала в области малых масс (до 1000 Da), в то время как в методе MALDI всегда присутствуют паразитные ионные пики, обусловленные ионизацией молекул самой органической матрицы. На рис. 7 показано место метода DIOS среди других методов ионизации, применяемых в масс-спектрометрии.

Для воздействия на пористый кремний, в методе DIOS используют излучение ИК, видимого и УФ диапазонов [18, 137–140]. Чаще всего используется УФ излучение азотного лазера и 3-й гармоники YAG:Nd³⁺ лазера с длинами волн $\lambda = 337$ нм и $\lambda = 355$ нм, соответственно. Характерные значения плотности энергии для DIOS зависят от длины волны лазерного излучения. Например, для $\lambda = 337$ нм это ~ 50 мДж/см². При увеличении длины волны лазерного излучения плотность энергии необходимая для получения устойчивого сигнала DIOS возрастает [140], что связано с уменьшением коэффициента поглощения света материалом мишени с ростом длины волны. Вообще, заметное превышение оптимальных значений плотности энергии приводит к деградации “полезного” ионного сигнала и разрушению мишени, что проявляется, в частности, в возрастании сигнала ионов Si_n⁺ и OSiH⁺ [139].

Метод DIOS может быть использован для исследований, как в положительной, так и в отрицательной моде. Однако большинство исследователей работает в режиме детектирования положительных ионов. Основным ионом, образующимся

при лазерном воздействии на пористый кремний является протонированный молекулярный ион [M+H]⁺.

Устойчивого взгляда на механизм образования ионов в DIOS на сегодняшний день не существует. Центральное место в механизме образования положительных ионов играет процесс протонирования молекул анализата вследствие образования под действием лазерного излучения электрон-дырочных пар и последующей их локализации в приповерхностном слое, что стимулирует процесс переноса протона с поверхности кремния на сорбированную молекулу [142]. Локализация электрон-дырочных пар у поверхности происходит из-за наличия структурных дефектов. Пористость, по мнению авторов [142], не играет решающего значения, так как первостепенным является именно наличие дефектов. Данный вывод подтверждается сравнением ионизационной способности пористого и аморфного кремния.

Анализ литературы также показывает, что наряду с подложками pSi, полученными традиционным методом электрохимического травления, определенный интерес привлечен к подложкам с регулярным расположением пор, полученным, например, с помощью аргоновой плазмы [143] или электронной литографии [144]. В качестве преимущества таких подложек авторы [143] отмечают их технологичность, что позволит получать результаты с высокой степенью повторяемости.

Определенный интерес представляет использование метода DIOS не только в масс-спектрометрии, но и в спектрометрии ионной подвижности IMS [145]. IMS основана на изучении времяпро-

летного спектра ионов, движущихся в электрическом поле в атмосфере некоторого газа, например воздуха. Основная область практического применения IMS — портативные газоанализаторы на различные органические молекулы, в том числе взрывчатые, отравляющие вещества и наркотики [146–148]. Для ионизации газовой пробы используются различные методы, в том числе и многоступенчатая лазерная ионизация. Чувствительность лучших лазерных приборов на сегодняшний день по тротилу достигает 10^{-15} – 10^{-14} г/см³ [149]. Помимо применения в качестве портативных газоанализаторов спектрометры ионной подвижности все чаще используются самостоятельно и как составные части комбинированных IMS/MS приборов в области микробиологии, фармакологии и медицинской диагностики [150–153]. Основное преимущество IMS в этой области — ионизация при атмосферном давлении, и как следствие намного более простая процедура пробоподготовки, а также возможность двухпараметрического анализа по массе и значению подвижности ионов.

Для использования в IMS метода DIOS имеются следующие предпосылки. Во-первых, развитую поверхность pSi можно использовать для предварительной сорбции (концентрации) исследуемых веществ. Во-вторых, для воздействия на pSi используется лазерное излучение с относительно невысокими энергетическими характеристиками. В-третьих, существует возможность использования для ионизации излучения разного диапазона длин волн.

В нашей лаборатории к настоящему времени проведен цикл экспериментов по возможности применения метода DIOS в IMS для регистрации паров тринитротолуола (TNT). Для изготовления нанопористого pSi применялись подложки *n*-типа с ориентацией (111). Процесс ионизации изучался в двух режимах: режиме непрерывной прокачки паров TNT через ионный источник спектрометра и в режиме предварительной сорбции молекул TNT на поверхности pSi. Сорбция проводилась в закрытой стеклянной кювете в течение 30 мин при температуре 50°C. В обоих случаях проводились контрольные эксперименты с монокристаллическим кремнием. Для ионизации использовались импульсы 4-ой гармоники неодимового лазера (266 нм), которые следовали с частотой 10 Hz.

В обоих случаях наблюдались только отрицательные ионы TNT. Важно также отметить, что интенсивность лазерного излучения при использовании pSi (при равных амплитудах сигнала) была на порядок ниже, чем при многоступенчатой ионизации в газовой фазе. Вместе с тем было установлено, что природа образования ионов TNT в разных условиях эксперимента отличалась. В случае не-

прерывной прокачки паров TNT через ионный источник наибольший вклад в процесс образования ионов вносила эмиссия электронов с поверхности pSi и последующие ион-молекулярные реакции в газовой фазе [145]. В частности, на это указывает зависимость амплитуды сигнала от газовой среды спектрометра, а также наличие интенсивного ионного сигнала при воздействии на непористый кремний. В режиме предварительной сорбции сигнал ионов TNT при лазерном воздействии на обычный кремний отсутствовал. Тип наблюдаемых ионов (TNT-H)⁻ был одинаков в различных газовых средах, а амплитуда сигнала практически не менялась. Совокупность перечисленных фактов позволяет утверждать, что в режиме предварительной сорбции образование отрицательных ионов TNT происходит непосредственно на поверхности pSi. При этом разумно предположить, что механизм их образования связан с лазерностимулированным депротонированием молекулы TNT. В целом полученные результаты дают основание утверждать, что развитие метода DIOS в IMS представляет большой интерес и может являться одним из путей развития этого аналитического метода.

6. ВЫВОДЫ

В обзоре рассмотрены основные оптические и фотофизические свойства pSi и проанализирована возможность их практического применения. Большое внимание уделено области биомедицинских приложений pSi.

Представленные в обзоре сведения показывают, что pSi, вследствие сочетания уникальных фотофизических свойств, высокой удельной площади поверхности и биосовместимости на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных наноматериалов. Простая и доступная технология электрохимического травления позволяет создавать слои pSi с контролируемой толщиной и заданным размером пор в диапазоне от 2–4 до 100 нм.

Фотолюминесцентные свойства pSi в сочетании с высокой удельной площадью поверхности и возможностью создания на его основе дешевых и технологичных фотонных структур открывают возможность его широкого применения в фотонике, сенсорике и биомедицинской диагностике. Широкие возможности для практического применения pSi в перечисленных областях открывают также явления безызлучательного переноса энергии в нанокompозитах pSi с органическими и неорганическими молекулами. Отдельного внимания при этом заслуживает возможность использования pSi для генерации синглетного кислорода,

который применяется в фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

При высокой интенсивности возбуждающего излучения перенос энергии от пористого кремния к сорбируемым молекулам сопровождается процессами десорбции/ионизации. Данные явления находят применение в области масс-спектрометрии высокомолекулярных органических соединений. Существует перспектива их использования и в других аналитических методиках, например спектрометрии ионной подвижности.

Отдельно следует выделить потенциал биомедицинских приложений pSi в области доставки лекарств и фотодинамической терапии. Использование pSi в этой области находится вне конкуренции в связи с уникальной биосовместимостью и естественной биодеградацией этого материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ, в рамках Гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (грант № 11.G34.31.0050), Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы” (контракты П989 и П624), а также Европейского Сообщества, в рамках проекта NAMDIATREAM Седьмой Рамочной Программы Научного Сотрудничества (грант по. NMP-2009-4.0-3-246479).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uhlir A.* Electrolytic shaping of germanium and silicon // *Bell Syst. Tech. J.* 1956. V. 35. № 2. P. 333–347.
2. *Kazuo I.* A new dielectric isolation method using porous silicon // *Solid-State Electronics.* 1981. V. 24. P. 159–164.
3. *Bomchil G., Halimaoui A., Herino R.* Porous Silicon: the material and its applications in silicon-on-insulator technologies // *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 41/42. P. 604–613.
4. *Canham L.T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. № 10. P. 1046.
5. *Gelloz B., Koshida N.* Highly enhanced photoluminescence of as-anodized and electrochemically oxidized nanocrystalline p-type porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing // *Thin Sol. Films.* 2006. V. 508. № 1–2. P. 406–409.
6. *Sabet-Dariani R., McAlpine N.S., Haneman D.* Electroluminescence in porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 12. P. 8008.
7. *Koshida N., Koyama H.* Visible electroluminescence from porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. № 3. P. 347.
8. *Chan S., Fauchet P.M.* Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. № 2. P. 274.
9. *Lugo J.E. et al.* Porous silicon multilayer structures: A photonic band gap analysis // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 4966.
10. *Kruger M. et al.* Suppression of ageing effects in porous silicon interference filters // *Opt. Commun.* 1998. № January. P. 309–315.
11. *Gelloz B., Koshida N.* Stabilization and operation of porous silicon photonic structures from near-ultraviolet to near-infrared using high-pressure water vapor annealing // *Thin Sol. Films.* Elsevier B.V. 2010. V. 518. № 12. P. 3276–3279.
12. *Mtinder H. et al.* Investigation and design of optical properties of porosity superlattices // *Thin Sol. Films.* 1995. V. 255. P. 4–7.
13. *Golovan L.A., Timoshenko V.Yu.* K.P.K. Optical properties of porous-system-based nanocomposites // *Physics – Uspekhi.* 2007. V. 50. № 6. P. 595–612.
14. *Snow P.A. et al.* Vapor sensing using the optical properties of porous silicon Bragg mirrors // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. № 4. P. 1781.
15. *Saarinen J. et al.* Optical sensor based on resonant porous silicon structures // *Opt Exp.* 2005. V. 13. № 10. P. 3754–3764.
16. *Ben-Chorin M., Kux A., Schechter I.* Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. № 4. P. 180–195.
17. *Mulloni V., Pavesi L.* Porous silicon microcavities as optical chemical sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. № 18. P. 2523.
18. *Wei J., Buriak J.M., Siuzdak G.* Desorption – ionization mass spectrometry on porous silicon // *Nature.* 1999. V. 399. № May. P. 243–246.
19. *Sinha N., Yeow J.T.W.* Carbon nanotubes for biomedical applications // *IEEE.* 2005. V. 4. № 2. P. 180–195.
20. *Walkey C., Sykes E.A., Chan W.C.W.* Application of semiconductor and metal nanostructures in biology and medicine // *Hematology / the Education Program of the American Society of Hematology.* American Society of Hematology. Education Program. 2009. P. 701–707.
21. *Martin-Palma R.J., Manso M., Torres-Costa V.* Optical biosensors based on semiconductor nanostructures // *Sensors.* 2009. V. 9. № 7. P. 5149–5172.
22. *Liu J. et al.* Nanomaterial-assisted signal enhancement of hybridization for DNA biosensors: a review // *Sensors.* 2009. V. 9. № 9. P. 7343–7364.
23. *Hu M. et al.* Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. № 11. P. 1084–1094.
24. *Lehmann V., Stengl R., Luigart A.* On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. V. 70. P. 11–22.
25. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 3. P. 909.

26. Kovalev D.I. et al. Fast and slow visible luminescence bands of oxidized porous Si // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 2. P. 214.
27. Zoubir N.H. et al. Natural oxidation of annealed chemically etched porous silicon // Thin Sol. Films. 1995. V. 255. № 1–2. P. 228–230.
28. Fedorenko L.L. et al. Relaxation spectra of photoluminescence from porous silicon obtained by chemical etching of laser-modified silicon // Semiconductors. 1997. V. 31. № 1. P. 4–7.
29. Rouquerol D., Avnir C.W., Fairbridge D.H., Everett J.H.H., Pemicone N., Ramsay J.D.F., K.S.W. Sing K.K.U. Recommendations for the characterization of porous solids // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 8. P. 1739–1758.
30. Noguchi N. et al. Study of Luminescent Region in Anodized Porous Silicons by Photoluminescence Imaging and Their Microstructures // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. № Part 2. № 4 B. P. L490–L493.
31. Canham L.T. et al. Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying // Nature. 1994. V. 368. № 6467. P. 133–135.
32. Theib W. Optical properties of porous silicon // Surf. Science Rep. 1997. V. 29. № 3–4. P. 91–192.
33. Jankowski A.F., Tsakalagos T. Effects of deflection on bulge test measurements of enhanced modulus in multilayered films // Thin Sol. Films. 1996. V. 290–291. P. 243–247.
34. Lehmann V. The physics of macroporous silicon formation // Thin Sol. Films. 1995. V. 255. № 1–2. P. 1–4.
35. Lau H., Parker G., Greef R. High aspect ratio silicon pillars fabricated by electrochemical etching and oxidation of macroporous silicon // Thin Sol. Films. 1996. V. 276. № 1–2. P. 29–31.
36. Lee J.-S., Cho N.-H. Nanostructural and photoluminescence features of nanoporous silicon prepared by anodic etching // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 190. № 1–4. P. 171–175.
37. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 8. P. R1.
38. Lin J. et al. Ultraviolet light emission from oxidized porous silicon // Solid. State. Comm. 1996. V. 97. № 3. P. 221–224.
39. Maruyama T., Ohtani S. Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 11. P. 1346.
40. Kanemitsu Y. Light emission from porous silicon and related materials // Phys. Rep. 1995. V. 263. № 1. P. 1–91.
41. Hadj Zoubir N., Vergnat M. Thermal desorption spectroscopy study of chemically etched porous silicon // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 89. № 1. P. 35–38.
42. Hadj Zoubir N. et al. Interpretation of the luminescence quenching in chemically etched porous silicon by the desorption of SiH₃ species // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 1. P. 82.
43. Mover P.J. et al. Dependence of radiative lifetimes of porous silicon on excitation wavelength and intensity // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 19. P. 2683.
44. Tsybeskov L., Fauchet P.M. Correlation between photoluminescence and surface species in porous silicon: Low-temperature annealing // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 15. P. 1983.
45. Sanders G.D., Chang Y.-Chung. Theory of optical properties of quantum wires in porous silicon // Phys. rev. B. 1992. V. 45. № 16. P. 9202–9213.
46. Cruz M. et al. Morphological effects on the electronic band structure of porous silicon // Phys. rev. B. 1996. V. 53. № 7. P. 3827–3832.
47. Nguyen N.B., Dufour C., Petit S. Atomic and electronic structure of silicon nanocrystals embedded in a silica matrix // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 45. P. 455209.
48. Behren J. et al. Quantum confinement in nanoscale silicon: The correlation of size with bandgap and luminescence // Solid. State. Comm. 1998. V. 105. № 5. P. 317–322.
49. Efremov A.A., Litovchenko V.G., Sarikov A.V. The formation of the low-dimensional porous silicon-based structures with extremely high exciton binding energy // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. № 1–2. P. 165–170.
50. Lockwood D.J. et al. Optical properties of porous silicon // Canadian J. Physics. 1992. V. 70. № 10–11. P. 1184–1193.
51. Averkiev N.S., Asnin V.M., Churilov A.B., Markov I.I., Mokrousov N.E., Silov A.Yu. S.V.I. Fine structure of the red photoluminescence band of porous silicon // JEPT Lett. 1992. V. 55. № 631–634.
52. Rosenbauer M. et al. Temperature dependence of luminescence in porous silicon and related materials // J. Luminescence. 1993. V. 57. № 1–6. P. 153–157.
53. Redman D.A. et al. Photoluminescence and passivation of silicon nanostructures // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 19. P. 2386.
54. Mauckner G., Thonke K., Sauer R. Dynamics of the degradation by photo-oxidation of porous silicon: FTPL and FTIR absorption study // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 1. P. L9–L14.
55. Sailor M.J., Wu E.C. Photoluminescence-based sensing with porous silicon films, microparticles, and nanoparticles // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 20. P. 3195–3208.
56. Petrova E. et al. Room temperature oxidation of porous silicon in air // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 69–70. P. 152–156.
57. Dacenko O. et al. Evolution of the porous silicon sample properties in the atmospheric ambient // J. Luminescence. 1999. V. 81. № 4. P. 263–270.
58. Salonen J., Lehto V.-P., Laine E. The room temperature oxidation of porous silicon // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 120. № 3–4. P. 191–198.
59. Ouyang H., Fauchet P.M. Biosensing using porous silicon photonic bandgap structures // Proc. of SPIE. SPIE. 2005. V. 6005. P. 600508–600508-15.
60. Charrier J. et al. Bragg reflector formed on oxidised porous silicon // Micro Nano Lett. 2012. V. 7. № 2. P. 105.
61. Zheng W.H. et al. Broadband laser mirrors made from porous silicon // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 18. P. 3519.
62. Reece P.J. et al. Optical microcavities with subnanometer linewidths based on porous silicon // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 26. P. 4895.
63. Dwivedi V.K., Pradeesh K., Vijaya Prakash G. Controlled emission from dye saturated single and coupled microcavities // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2011. V. 257. № 8. P. 3468–3472.

64. *Pellegrini V. et al.* Enhanced optical properties in porous silicon microcavities // *Phys. rev. B.* 1995. V. 52. № 20. P. R14328–R14331.
65. *Xiong Z.H. et al.* Photoluminescence studies of porous silicon microcavities // *J. Luminescence.* 1998. V. 80. № 1–4. P. 137–140.
66. *Venturello A. et al.* Controlled light emission from dye-impregnated porous silicon microcavities // *J. Non-Crystalline Solids.* 2006. V. 352. № 9–20. P. 1230–1233.
67. *DeLouise L.A., Ouyang H.* Photoinduced fluorescence enhancement and energy transfer effects of quantum dots porous silicon // *Phys. Stat. Sol. (c).* 2009. V. 6. № 7. P. 1729–1735.
68. *Dolgova T.V. et al.* Giant third-harmonic in porous silicon photonic crystals and microcavities // *JEPT Lett.* 2002. V. 75. № 1. P. 15–19.
69. *Golovan L.A. et al.* Phase matching of second-harmonic generation in birefringent porous silicon // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 73. № 1. P. 31–34.
70. *Soboleva I.V. et al.* Second- and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 24. P. 241110.
71. *Sciacca B. et al.* Doubly resonant porous silicon microcavities for enhanced detection of fluorescent organic molecules // *Sens. Act. B: Chemical.* 2009. V. 137. № 2. P. 467–470.
72. *Flavel B.S. et al.* Micropatterned arrays of porous silicon: toward sensory biointerfaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. № 7. P. 2463–2471.
73. *Sweetman M.J. et al.* Dual silane surface functionalization for the selective attachment of human neuronal cells to porous silicon // *Langmuir.* 2011. V. 27. № 15. P. 9497–9503.
74. *Dolgova T.V. et al.* Giant third-harmonic in porous silicon photonic crystals and microcavities // *JEPT.* 2002. V. 75. № 1. P. 15–19.
75. *Gusev D.G. et al.* Optical third-harmonic generation in coupled microcavities based on porous silicon // *JEPT Lett.* 2004. V. 80. № 10. P. 633–637.
76. *Orosco M.M., Pacholski C., Sailor M.J.* Real-time monitoring of enzyme activity in a mesoporous silicon double layer // *Nature Nanotech.* 2009. V. 4. № April. P. 255–258.
77. *De Tommasi E. et al.* Porous Silicon Based Resonant Mirrors for Biochemical Sensing // *Sensors.* 2008. V. 8. № 10. P. 6549–6556.
78. *Levitsky I.A. et al.* Fluorescent polymer-porous silicon microcavity devices for explosive detection // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 4. P. 041904.
79. *Palestino G. et al.* Biosensing and protein fluorescence enhancement by functionalized porous silicon devices // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 23. P. 13765–13771.
80. *Chan S. et al.* Porous Silicon Microcavities for Biosensing Applications // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2000. V. 182. № 1. P. 541–546.
81. *Li S., Huang J., Cai L.* A porous silicon optical microcavity for sensitive bacteria detection // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 42. P. 425502.
82. *Turro N.J.* Modern molecular photochemistry. University Science Books, 1991. P. 628.
83. *Algar W.R. et al.* Quantum dots as simultaneous acceptors and donors in time-gated Förster resonance energy transfer relays: characterization and biosensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 3. P. 1876–1891.
84. *Rao M., Mayor S.* Use of Förster's resonance energy transfer microscopy to study lipid rafts // *Biochim. Biophys. Acta.* 2005. V. 1746. № 3. P. 221–233.
85. *Laible P.D., Knox R.S., Owens T.G.* Detailed Balance in Förster-Dexter Excitation Transfer and Its Application to Photosynthesis // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 9. P. 1641–1648.
86. *Nabiev I. et al.* Fluorescent quantum dots as artificial antennas for enhanced light harvesting and energy transfer to photosynthetic reaction centers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 40. P. 7217–7221.
87. *Gelloz B. et al.* Energy transfer from phosphorescent blue-emitting oxidized porous silicon to rhodamine 110 // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 17. P. 171107.
88. *Rosso-Vasic M., De Cola L., Zuilhof H.* Efficient energy transfer between silicon nanoparticles and a ru-poly-pyridine complex // *J. Phys. Chem. C* 2009. V. 113. № 6. P. 2235–2240.
89. *Song J.H., Sailor M.J.* Quenching of photoluminescence from porous silicon by aromatic molecules // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 31. P. 7381–7385.
90. *Letant S., Vial J.C.* Energy transfer in dye impregnated porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 1. P. 397.
91. *Wu E.C. et al.* Oxidation-triggered release of fluorescent molecules or drugs from mesoporous Si micro-particles // *ACS nano.* 2008. V. 2. № 11. P. 2401–2409.
92. *Gu L., Orosco M., Sailor M.J.* Detection of protease activity by FRET using porous silicon as an energy acceptor // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2009. V. 206. № 6. P. 1374–1376.
93. *Acikgoz S. et al.* Investigation of fluorescence dynamics of BODIPY embedded in porous silicon and monitoring formation of a SiO₂ Layer via a confocal FLIM-based NSET method // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115. № 45. P. 22186–22190.
94. *Chouket a. et al.* Energy transfer in porous-silicon/laser-dye composite evidenced by polarization memory of photoluminescence // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 21. P. 211902.
95. *Li P. et al.* Photoluminescence and its decay of the dye/porous-silicon composite system // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. № 1. P. 490.
96. *Andsager D., Hilliard J., Nayfeh M.H.* Behavior of porous silicon emission spectra during quenching by immersion in metal ion solutions // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. № 9. P. 1141.
97. *Andsager D. et al.* Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal adsorbates // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 7. P. 4783.
98. *Striplin D.R. et al.* Energy transfer from luminescent porous silicon to adsorbed Osmium(II) and Ruthenium(II) polypyridyl complexes // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 13. P. 2383–2390.
99. *Dhanekar S., Islam S.S., Islam T.* Highly sensitive porous silicon sensor: detection of organic vapours using photoluminescence quenching technique // *Int. J. Smart Sens. Intelligent Sys.* 2010. V. 3. № 1. P. 1–13.
100. *Fellah S. et al.* Photoluminescence quenching of porous silicon in organic solvents: evidence for dielectric

- effects // *J. Luminescence*. 1998. V. 80. № 1–4. P. 109–113.
101. *Harper J., Sailor M.J.* Detection of nitric oxide and nitrogen dioxide with photoluminescent porous silicon // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. № 21. P. 3713–3717.
102. *Jaimés Salcedo W., Ramírez Fernández F.J., Rubim J.C.* Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application // *Spectrochim. Acta Part A*. 2004. V. 60. № 5. P. 1065–1070.
103. *Germanenko I.N., Li S., El-Shall M.S.* Decay dynamics and quenching of photoluminescence from silicon nanocrystals by aromatic nitro compounds // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 1. P. 59–66.
104. *Content S., Trogler W.C., Sailor M.J.* Detection of nitrobenzene, DNT, and TNT vapors by quenching of porous // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. № 12. P. 2205–2213.
105. *Kovalev D. et al.* Photodegradation of porous silicon induced by photogenerated singlet oxygen molecules // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 16. P. 3590.
106. *Kovalev D. et al.* Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 6. P. 1–4.
107. *Gross E. et al.* Spectrally resolved electronic energy transfer from silicon nanocrystals to molecular oxygen mediated by direct electron exchange // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. № 11. P. 1–11.
108. *Kovalev D. et al.* Resonant electronic energy transfer from excitons confined in silicon nanocrystals to oxygen molecules // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. № 13. P. 1–4.
109. *Ryabchikov Y.V. et al.* Photosensitized generation of singlet oxygen in powders and aqueous suspensions of silicon nanocrystals // *Semiconductors*. 2011. V. 45. № 8. P. 1059–1063.
110. *Konstantinova E.A. et al.* EPR diagnostics of the photosensitized generation of singlet oxygen on the surface of silicon nanocrystals // *JETP Letters*. 2007. V. 85. № LP. 59–62.
111. *Timoshenko V.Y. et al.* Silicon nanocrystals as photosensitizers of active oxygen for biomedical applications // *JETP Letters*. 2006. V. 83. № 9. P. 423–426.
112. *Gongalsky M.B. et al.* Detection of singlet oxygen in photoexcited porous silicon nanocrystals by photoluminescence measurements // *Semiconductors*. 2010. V. 44. № 1. P. 89–92.
113. *Yu W.W. et al.* Water-soluble quantum dots for biomedical applications // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2006. V. 348. № 3. P. 781–786.
114. *Sukhanova A., Nabiev I.* Fluorescent nanocrystal quantum dots as medical diagnostic tools // *Expert Op. Med. Diag.* 2008. V. 2. № 4. P. 429–447.
115. *Shao L., Gao Y., Yan F.* Semiconductor Quantum Dots for Biomedical Applications // *Sensors*. 2011. V. 11. № 12. P. 11736–11751.
116. *Zhang J.Z.* Biomedical applications of shape-controlled plasmonic nanostructures: a case study of hollow gold nanospheres for photothermal ablation therapy of cancer // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. № 4. P. 686–695.
117. *Yang W. et al.* Carbon nanotubes for biological and biomedical applications // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 41. P. 412001.
118. *Tang F., Li L., Chen D.* Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 12. P. 1504–1534.
119. *Lin Y.-S., Haynes C.L.* Impacts of mesoporous silica nanoparticle size, pore ordering, and pore integrity on hemolytic activity // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 13. P. 4834–4842.
120. *Canham L.T. et al.* Calcium phosphate nucleation on porous silicon: factors influencing kinetics in acellular simulated body fluids // *Thin Sol. Films*. 1997. V. 297. № 1–2. P. 304–307.
121. *Bayliss S.C. et al.* The culture of mammalian cells on nanostructured silicon // *Adv. Funct. Mater.* 1999. V. 11. № 4. P. 318–321.
122. *Anglin E.J. et al.* Porous silicon in drug delivery devices and materials // NIH Public Access Author Manuscript. 2009. V. 60. № 11. P. 1266–1277.
123. *Vaccari L. et al.* Porous silicon as drug carrier for controlled delivery of doxorubicin anticancer agent // *Microelectron. Eng.* 2006. V. 83. № 4–9. P. 1598–1601.
124. *Anglin E.J. et al.* Engineering the chemistry and nanostructure of porous silicon Fabry-Perot films for loading and release of a steroid // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 25. P. 11264–11269.
125. *Charnay C. et al.* Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2004. V. 57. № 3. P. 533–540.
126. *Zhao Y. et al.* Mesoporous silica nanoparticle-based double drug delivery system for glucose-responsive controlled release of insulin and cyclic AMP // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 24. P. 8398–8400.
127. *Park J.-H. et al.* Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications // *Nature materials*. Nature Publishing Group. 2009. V. 8. № 4. P. 331–336.
128. *Bimbo L.M. et al.* Biocompatibility of thermally hydrocarbonized porous silicon nanoparticles and their biodistribution in rats // *ACS nano*. 2010. V. 4. № 6. P. 3023–3032.
129. *Sarparanta M. et al.* 18F-labeled modified porous silicon particles for investigation of drug delivery carrier distribution in vivo with positron emission tomography // *Molec. Pharmacol.* 2011. V. 8. № 5. P. 1799–1806.
130. *Lee J.E. et al.* Uniform mesoporous dye-doped silica nanoparticles decorated with multiple magnetite nanocrystals for simultaneous enhanced magnetic resonance imaging, fluorescence imaging, and drug delivery // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 2. P. 552–557.
131. *Gu L. et al.* Magnetic luminescent porous silicon microparticles for localized delivery of molecular drug payloads // *Small*. 2010. V. 6. № 22. P. 2546–2552.
132. *Lee C. et al.* The properties of porous silicon as a therapeutic agent via the new photodynamic therapy // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 25. P. 2648.
133. *Xiao L. et al.* Porous silicon nanoparticle photosensitizers for singlet oxygen and their phototoxicity against cancer cells // *ACS nano*. 2011. V. 5. № 5. P. 3651–3659.
134. *Hong C. et al.* Porous silicon nanoparticles for cancer photothermotherapy // *Nanosci. Res. Lett.* Springer Open Ltd. 2011. V. 6. № 1. P. 321.
135. *Bykovskii Y.A. et al.* Photophysical processes stimulated in nanoporous silicon by high-power laser radiation // *JETP*. 2000. V. 90. № 1. P. 121–128.

136. *Karavanskii V.A. et al.* Resonant radiationless excitation transfer in pores of porous silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2003. V. 197. № 2. P. 403–408.
137. *Shen Z. et al.* Porous silicon as a versatile platform for laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 3. P. 612–619.
138. *Kruse R.A. et al.* Experimental factors controlling analyte ion generation in laser desorption/ionization mass spectrometry on porous silicon // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 15. P. 3639–3645.
139. *Northern T.R. et al.* High surface area of porous silicon drives desorption of intact molecules // *Am. Soc. Mass Spectrom.* 2007. V. 18. № 11. P. 1945–1949.
140. *Alimpiev S. et al.* On the mechanism of laser-induced desorption-ionization of organic compounds from etched silicon and carbon surfaces // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 4. P. 1891.
141. *Shen Z. et al.* A case study on forensic polymer analysis by DIOS-MS: the suspect who gave us the SLIP // *J. Forensic. Sci.* 2004. V. 49. № 5. P. 1028–1035.
142. *Alimpiev S. et al.* On the role of defects and surface chemistry for surface-assisted laser desorption ionization from silicon // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. № 1. P. 014711.
143. *Gulbakan B. et al.* Laser desorption ionization mass spectrometry on silicon nanowell arrays // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. № 18. P. 7566–7575.
144. *Xiao Y. et al.* Impacts of surface morphology on ion desorption and ionization in desorption ionization on porous silicon (DIOS) mass spectrometry // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 8. P. 3076–3083.
145. *Martynov I.L. et al.* Ion mobility spectrometer with ion source based on laser-irradiated porous silicon // *Tech. Phys. Lett.* 2011. V. 37. № 1. P. 15–18.
146. *MaMden M.A., Anttalainen O.A., Sillanpaa M.E.T.* Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. № 23. P. 9594–9600.
147. *Ewing R.* A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds // *Talanta*. 2001. V. 54. № 3. P. 515–529.
148. *Lawrence A.H.* Characterization of benzodiazepine drugs by ion mobility spectrometry // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 4. P. 343–349.
149. *Kotkovskii G.E. et al.* A laser spectrometer of field-asymmetric ion mobility // *Instrum. Exp. Tech.* 2011. V. 54. № 2. P. 256–261.
150. *Djidja M.-C. et al.* MALDI-ion mobility separation-mass spectrometry imaging of glucose-regulated protein 78 kDa (Grp78) in human formalin-fixed, paraffin-embedded pancreatic adenocarcinoma tissue sections // *Journal of proteome research*. 2009. V. 8. № 10. P. 4876–4884.
151. *Jafari M.T., Rezaei B., Zaker B.* Ion mobility spectrometry as a detector for molecular imprinted polymer separation and metronidazole determination in pharmaceutical and human serum samples // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. № 9. P. 3585–3591.
152. *Isailovic D. et al.* Delineating diseases by IMS-MS profiling of serum N-linked glycans // *J. Proteome Res.* 2012. V. 11. № 2. P. 576–585.
153. *Valentine S.J. et al.* Toward Plasma Proteome Profiling with Ion Mobility-Mass Spectrometry research articles // *J. Proteome Res.* 2006. P. 2977–2984.

Photophysical Properties of Porous Silicon and Its Application in Engineering and Biomedicine

G. E. Kotkovskii^a, Yu. A. Kuzishchin^a, I. L. Martynov^a, I. R. Nabiev^{a, b}, and A. A. Chistyakov^a

^a National Research Nuclear University MEPHI, Kashirskoe sh. 31, Moscow, 115409 Russia

^b European Technological Platform “Semiconductor Nanocrystals,” Institute of Molecular Medicine, Trinity College Dublin, University of Dublin, College Green, Dublin, Ireland

Received @@@

Although porous silicon (pSi) has been obtained for the first time in the middle of the XX century, significant interest in it arose much more recently owing to the discovery of its photoluminescence at room temperature in 1990. Most works in the 1990s were focused on the study and explanation of its photo- and electroluminescent properties and on the search for possible applications of these phenomena. The last achievements in the study of pSi are associated with its biocompatibility and biomedical applications. The possibility of the generation of singlet oxygen using pSi owing to radiationless photoexcitation energy transfer opens new prospects for in vivo photodynamic therapy. The discovery of laser desorption/ionization on pSi is a new step in modern mass-spectroscopy approaches. The main photophysical properties of pSi have been reviewed. Numerous photoprocesses inherent in pSi and their applications have been analyzed in terms of energy and charge transfer. Particular attention has been focused on the possible applications of pSi and nanocomposites based on it in photonics, biomedicine, and analytical chemistry.

Keywords: porous silicon, microcavities, photoprocesses, energy transfer, sensors, photodynamic therapy, laser desorption/ionization