



Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 535

Научная специальность ВАК - 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.3.6. Оптика; 1.3.21. Медицинская физика; 1.5.2. Биофизика
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

Фотолюминесцентные свойства наночастиц пористого кремния: синтез, характеристика и визуализация в клетках

Д. А. Назаровская¹, С. Ю. Турищев², С. С. Титова², А. А. Шатов¹, П. А. Тюрин-Кузьмин^{1,3},
Л. А. Осминкина^{1,3}✉

¹ФГОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», физический факультет, Ленинские Горы, 1, 2, Москва 119991, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

³Институт биологического приборостроения Российской академии наук, ул. Институтская, 7, Пущино 142290, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В данной работе исследована стабильность фотолюминесцентных (ФЛ) свойств наночастиц микропористого кремния (μПК-НЧ), синтезированного методом электрохимического травления монокристаллического кремния и обработанного методом лиофильной сушки.

Экспериментальная часть: Структурный анализ показал высокопористую архитектуру образца с 2-нм порами и нанокристаллами кремния (нк-Si) размером 3–5 нм. ИК-Фурье спектроскопия выявила наличие Si–O–Si связей, что свидетельствует о поверхностном окислении нк-Si. ФЛ исследования продемонстрировали широкую полосу излучения с максимумом при 685 нм, обусловленную рекомбинацией экситонов в нк-Si. После 5 месяцев хранения спектр ФЛ сместился в коротковолновую область (655 нм) вследствие уменьшения размера нк-Si из-за окисления. Спектры комбинационного рассеяния света показали сдвиг на 1.5 см⁻¹, связанный с ограничением фононов, а также уширение спектра и частичную аморфизацию нк-Si. XANES анализ подтвердил увеличение содержания субоксидов и частичную аморфизацию структуры.

Выводы: Биологические эксперименты показали биосовместимость μПК и сохранение их ФЛ свойств, что подчеркивает их перспективность для биомедицинских приложений, таких как биовизуализация и биосенсорика.

Ключевые слова: пористый кремний, лиофильная сушка, фотолюминесценция, XANES, комбинационное рассеяние, биовизуализация

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-15-00137, <https://rscf.ru/project/24-15-00137/> (получение и исследование структурных свойств наночастиц), гранта НОШ МГУ № 23-SCH06-19 (исследование визуализации наночастиц в клетках) и гранта фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» 23-2-2-18-1 (исследование оптических свойств наночастиц).

Благодарности: Использовалось оборудование Центра коллективного пользования МГУ имени М. В. Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование».

Для цитирования: Назаровская Д. А., Турищев С. Ю., Титова С. С., Шатов А. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Осминкина Л. А. Фотолюминесцентные свойства наночастиц пористого кремния: синтез, характеристика и визуализация в клетках. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 422–432. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

✉ Осминкина Любовь Андреевна, e-mail: osminkina@physics.msu.ru

© Назаровская Д. А., Турищев С. Ю., Титова С. С., Шатов А. А., Тюрин-Кузьмин П. А., Осминкина Л. А., 2025



For citation: Nazarovskaia D. A., Turishchev S. Yu., Titova S. S., Shatov A. A., Tyurin-Kuzmin P. A., Osminkina L. A. Photoluminescent properties of porous silicon nanoparticles: synthesis, characterization, and cellular imaging. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 422–432. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13181>

1. Введение

Фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния (ПК) была впервые обнаружена в начале 1990-х годов, что вызвало значительный интерес к этому материалу благодаря его перспективам в оптоэлектронике и биомедицине [1]. Однако нестабильность ФЛ ПК во времени ограничивает его практическое применение. Основной причиной этой нестабильности является окисление поверхности ПК при воздействии окружающей среды, что приводит к снижению интенсивности ФЛ и изменению спектральных характеристик. Для стабилизации ФЛ свойств ПК применяются различные методы пассивации поверхности, включая химическую модификацию, термическое окисление и покрытие полимерными плёнками [2–6]. Эти подходы направлены на защиту поверхности ПК от окисления и сохранение его оптических свойств на длительное время. Однако выбор оптимального метода стабилизации зависит от конкретных условий эксплуатации и требуемых характеристик материала.

Наночастицы пористого кремния (ПК-НЧ) имеют большой потенциал в различных биологических приложениях, включая высокочувствительную биосенсорику [7, 8], направленную доставку лекарств [9], а также в разработке инновационных методов терапии, основанных на управляемом взаимодействии наноструктур с клетками и тканями [10, 11]. Ключевыми факторами их успеха в этих областях являются биосовместимость и низкая цитотоксичность ПК-НЧ, а также возможность точного контроля таких характеристик, как биodeградируемость, биоактивность или биоинертность, высокая пористость и развитая поверхность, обеспечивающие лёгкую функционализацию и высокую ёмкость загрузки лекарств [12].

ФЛ свойства ПК-НЧ обусловлены квантово-размерным эффектом, возникающим при уменьшении размеров кремниевых нанокристаллов до нескольких нанометров (обычно 2–7 нм). Этот эффект проявляется благодаря ограничению движения носителей заряда внутри нанокристаллов, что приводит к увеличению ширины запрещённой зоны и смещению спектра люминесценции в видимую область, чаще всего в красно-оранжевый диапазон. Дополнительно наличие поверхностных дефектов и хи-

мическая природа поверхности (например, наличие гидридных или оксидных групп) также влияют на интенсивность и спектральное распределение ФЛ [13–15].

ФЛ свойства ПК-НЧ имеют широкий спектр применения особенно в биомедицине и диагностике. Благодаря высокой интенсивности люминесценции и возможности возбуждения в широком спектральном диапазоне, такие наночастицы используются как контрастные агенты для визуализации клеток и тканей. Это позволяет отслеживать их поведение *in vitro* и *in vivo* с использованием стандартных люминесцентных методов, таких как флуоресцентная и люминесцентная микроскопия [16–18].

Размер пор ПК-НЧ играет ключевую роль в определении их физико-химических свойств и, следовательно, биомедицинского потенциала. В зависимости от размера пор пористый кремний подразделяют на три категории: микропористый (размер пор менее 2 нм), мезопористый (размер пор от 2 до 50 нм) и макропористый (размер пор более 50 нм). Для микропористых ПК-НЧ характерна быстрая биodeградация в физиологических условиях, что ограничивает их применимость для долговременной доставки, но делает полезными для задач краткосрочной терапии. Мезопористые структуры обеспечивают оптимальный баланс между скоростью деградации и ёмкостью для загрузки молекул, включая лекарственные вещества, белки и ДНК. Они широко используются для доставки препаратов и создания сенсоров. Макропористые структуры, благодаря своей большой пористости, в основном применяются в фотонике, фильтрации и других инженерных приложениях, но реже находят использование в биомедицине из-за ограниченной способности эффективно удерживать биологически активные вещества [15].

Размер нанокристаллов в ПК, формирующихся в результате электрохимического травления с-Si, играет ключевую роль в определении его ФЛ свойств, тогда как размер пор в большей степени влияет на транспортные и адсорбционные характеристики материала. В микропористых структурах формируются нанокристаллы кремния размером 2–5 нм, в которых проявляется выраженный квантово-размерный эффект. Напротив, в мезопористых и макропори-

стых пленках, также образующихся в результате электрохимического травления, нанокристаллы кремния имеют значительно больший размер. Это ослабляет или полностью устраняет квантово-размерный эффект, снижая интенсивность или даже исключая ФЛ. Таким образом, высокая интенсивность ФЛ микропористых пленок кремния позволяет использовать их в качестве контрастных агентов для диагностики и биовизуализации, а также в качестве активных элементов для сенсоров и оптоэлектронных устройств [19].

Если размеры ПК-НЧ пор очень малы, то при испарении растворителя ожидается наличие больших капиллярных сил. По формуле Лапласа: $\Delta P = \frac{2\alpha}{r}$, где ΔP – разность давлений между

жидкой и паровой фазами, α – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а r – радиус капилляра (поры), максимальное значение давления увеличивается при уменьшении диаметра пор. При испарении воды из пор ПК-НЧ с размерами 2 нм могут достигаться значения давления порядка 10^2 МПа. По этой причине наноструктуры ПК с пористостью более 80 % получают неоднородными и хрупкими. Впервые было продемонстрировано, что лиофильная сушка существенно влияет на морфологию и оптические свойства ПК и позволяет получить образцы с пористостью более 90 % с усиленной ФЛ за счет большего количества излучающих наночастиц и лучшей структуры слоев [20]. Подчеркивается, что основными преимуществами лиофильной сушки по сравнению с другими методами являются простота, отсутствие потенциально загрязняющих агентов и сохранение свойств наночастиц на протяжении длительного времени хранения. Также ранее с помощью исследования XANES Si L_{2,3} для ПК-НЧ, подвергнутых лиофилизации с последующим длительным хранением на воздухе, было показано, что процесс лиофильной сушки предотвращает глубокое окисление поверхности нанокристаллов Si, по крайней мере, на глубину более 2–3 нм [21].

Целью представленной работы является исследование состава поверхности и оптических характеристик микропористых наночастиц кремния, синтезированных методом электрохимического травления и высушенных методом лиофильной сушки, а также изучение стабильности этих свойств при хранении образцов на воздухе для их последующего использования в визуализации живых клеток.

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез микропористых кремниевых плёнок

Микропористые кремниевые плёнки (µПК) синтезировали методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (с-Si) с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 10 Ом·см. Для обеспечения равномерного и воспроизводимого травления на обратную сторону пластин наносили тонкий слой алюминия, служащий омическим контактом. Травление кремния происходило в растворе концентрированной HF (48 %) и этаноле, взятых в соотношении 1:1, при плотности тока 50 мА/см² в течение 30 мин. Полученные плёнки отслаивали в растворе HF (48 %) : этанол в соотношении 1:20 при плотности тока 4 мА/см² в течение 250 с [22].

2.2. Леофильная сушка

Отслоенные плёнки промывали дистиллированной водой для удаления остатков кислоты, трижды повторяя процесс промывки, после чего подвергали лиофильной сушке в течение 12 ч на настольной установке Advantage 2.0 ES-53. Высушенные порошки µПК хранили в закрытых стеклянных сосудах при комнатной температуре в темноте.

2.3. Исследование оптических свойств образцов

Химический состав поверхности порошка µПК изучали на ИК-Фурье спектрометре IR-8000 с использованием приставки НПВО с алмазным кристаллом в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КР) и ФЛ образцов регистрировали с помощью конфокального рамановского микроскопа Confotec™ MR350. Для измерения КР использовали возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм и низкой мощностью излучения (1 мВт) для предотвращения перегрева образцов; время накопления одного спектра составляло 60 с. Спектры ФЛ регистрировали при лазерном возбуждении на 488 нм с экспозицией 10 с.

2.4. Исследование структурных свойств образцов методом рентгеновской спектроскопии (XANES)

Для исследования специфики локального атомного окружения и электронного строения наночастиц использовался метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge

Structure). Для получения спектров XANES относительно остовных $L_{2,3}$ уровня атомов кремния и К уровня атомов кислорода использовалось высокоинтенсивное излучение синхротронного источника класса «мегасайенс», которое позволяет варьировать энергию квантов излучения рентгеновского диапазона без потерь в его интенсивности. Метод XANES позволяет получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [23, 24]. Это делает XANES чрезвычайно чувствительным к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [25–28]. Использовалось излучение синхротрона КИСИ-Курчатов, канал НАНОФЭС (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия) [29]. Значения глубины анализируемого слоя поверхности составили ~ 5 нм для Si $L_{2,3}$ спектров [30] и ~ 10 нм для О К спектров [31] при аппаратном уширении 0.1 эВ. Вакуум в экспериментальных камерах составлял ~ 10^{-10} Торр. Детектировался полный выход электронов (TEY – total electron yield) при регистрации компенсационного тока образца. Угол падения синхротронного излучения составлял 90° к плоскости поверхности. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров использовалось стандартное крепление образцов на держателях типа Omicron flag type. Совместно со спектрами исследуемого образца были получены спектры от эталонных объектов: исходной пластины кристаллического кремния (с-Si) и пленки аморфного кремния на кремнии (а-Si), покрытых слоем естественного оксида SiO_2 толщиной, не превышающей 2 нм, а также 20 нм термической пленки SiO_2 на кремнии.

2.5. Получение наночастиц, исследование их морфологии

Для исследования возможности использования полученных образцов в качестве люминесцентных меток лиофильно высушенные пленки μ ПК фрагментировали до наночастиц (μ ПК-НЧ) в планетарной мельнице FRITSCH «Pulverisette 7 premium line» в этаноле течение 30 минут. После измельчения полученные растворы частиц седиментировали 24 часа для удаления крупных не перемолотых частиц, полученный супернатант использовали в эксперименте.

Для исследования размеров и структуры μ ПК-НЧ использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) LEO 912 AB, напряже-

ние ускорения электронов $E = 100$ кВ. Для съемки ПЭМ каплю суспензии μ ПК-НЧ в этаноле помещали на 3 мм медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали в вакууме в течение 10 минут.

2.6. Люминесцентная конфокальная микроскопия

Мезенхимальные стволовые клетки (МСК) выделяли из абдоминальной подкожной жировой ткани человека, которую получали при проведении бариатрических операций, проводимых в медицинском научно-образовательном институте МГУ имени М. В. Ломоносова. Все пациенты были женского пола, средний возраст 39 ± 7 лет, индекс массы тела 22 ± 1 . От каждого донора было получено добровольное информированное согласие. Локальный этический комитет медицинского научно-образовательного института МГУ имени М. В. Ломоносова (IRB00010587, Москва, Россия) одобрил протокол исследования (решение № 4 от 4 июня 2018 года). Клетки выделяли путем ферментативного разрушения коллагенового матрикса согласно описанным ранее протоколам [32, 33]. Образцы подкожной жировой ткани (0.5–5 мл), полученные во время операции, гомогенизировали и переваривали в растворе коллагеназы I (200 ед./мл; Worthington Biochemical; США) и диспазы (40 ед./мл; Sigma-Aldrich, США) при перемешивании в течение 30–40 мин при 37°C . Затем ткань центрифугировали при 200 g в течение 10 мин, после чего удаляли супернатант. Осадок, содержащий МСК, лизировали в гипотонических условиях для разрушения эритроцитов (при этом МСК выживают), фильтровали через сито (BD Falcon Cell Strainer, 100 мкм; BD, США) и центрифугировали при 200 g в течение 10 мин. Полученный осадок ресуспендировали в культуральной среде и далее культивировали по мере роста клеток.

МСК культивировали в среде ДМЕМ с низкой глюкозой 1 г/л (ПанЭко, Россия), содержащей 10 % фетальной бычьей сыворотки (HyClone, Cytiva, США), 1 % раствора антибиотика-антимикотика (HyClone, Cytiva, США) при 37°C в инкубаторе, в котором поддерживалось 5 % CO_2 (Binder, Туттлинген, Германия). Клетки пассировали при 80–90 % конфлюентности с использованием раствора Версен (ПанЭко, Россия) и раствора трипсина (ПанЭко, Россия). Для экспериментов использовали МСК, культивированные до 5–6 пассажей. Для подтверждения мультипотентности МСК окрашивали на поверхность

ные маркеры CD73, CD90, CD105, CD34 и индуцировали в остеогенную, адипогенную и хондрогенную дифференцировку, как было описано ранее [34].

Для микроскопии клетки высаживали на конфокальные чашки накануне для полного распластывания в течение ночи, после чего к ним добавляли μ ПК-НЧ. Частицы инкубировали с клетками в течение 10 часов до начала съемки. Для визуализации наночастиц, вошедших в клетку, использовали конфокальный люминесцентный микроскоп Zeiss LSM780, оборудованный объективом Plan-Apochromat 63x/1.40 Oil DIC с возбуждением люминесценции диодным лазером 405 нм, регистрацией собственной люминесценции наночастиц в диапазоне 409–700 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), демонстрирующая морфологию синтезированных μ ПК-НЧ.

Изображение подтверждает наличие развитой пористой структуры материала. Размер отдельных наночастиц оценивается в диапазоне 100–200 нм. На микрофотографии также заметна неоднородность структуры пор образцов, что может быть связано с условиями их синтеза и лиофильной сушки.

На рис. 2 представлен ИК-спектр пропускания μ ПК, на котором наблюдаются характерные

полосы поглощения, связанные с Si-O-Si группами. Полоса около 460 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям Si-O-Si связей, тогда как полоса вблизи 840 см^{-1} указывает на симметричные валентные колебания. Антисимметричные валентные колебания Si-O-Si фиксируются в диапазоне 1050 см^{-1} , что подтверждает наличие оксидной поверхности, сформированной в процессе лиофильной сушки и хранения образцов на воздухе.

На рис. 3 представлены спектры XANES Si $L_{2,3}$ эталонных образцов (кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и термической плёнки SiO_2) и исследуемого порошка μ ПК. Для спектра кристаллического кремния c-Si характерна выраженная тонкая структура (область А), связанная со спин-дублетным расщеплением основного $L_{2,3}$ уровня кремния с энергией 0.6 эВ. Эта структура отражает высокую упорядоченность атомной решётки c-Si.

Область А для эталона аморфного кремния имеет более простую тонкую структуру в силу размытия плотности электронных состояний. В области энергии квантов синхротронного излучения до 104 эВ эталонного образца термической плёнки SiO_2 край поглощения отсутствует. В то же время для изученного порошка μ ПК край поглощения надежно детектируется ($h\nu < 104\text{ эВ}$) однако не имеет выраженных особенностей тонкой структуры А, как у кристаллического c-Si и выше по интенсивности, чем для эталонного a-Si (рис. 3б). Это свидетельствует об определенном

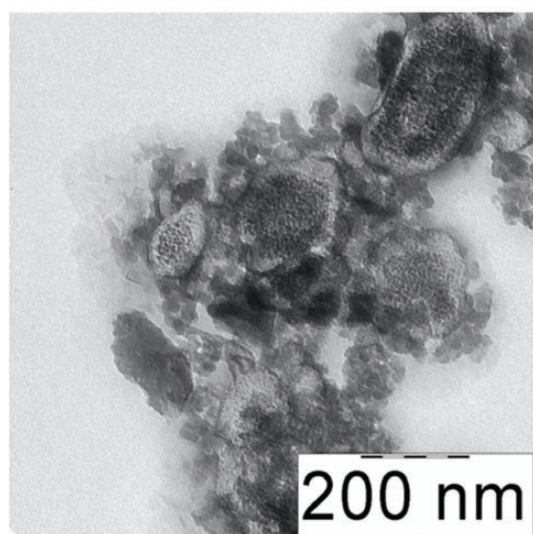


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ μ ПК-НЧ

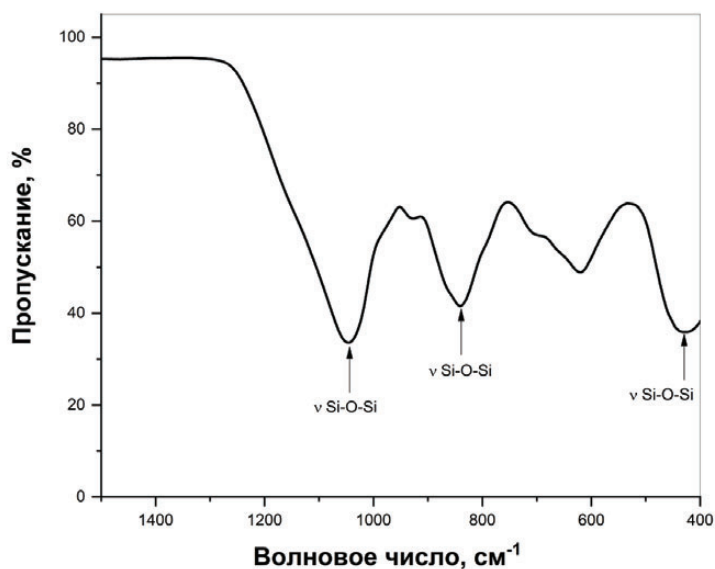


Рис. 2. ИК-спектр пропускания μ ПК. На спектре отмечены полосы, соответствующие валентным колебаниям связей Si-O-Si

разупорядочении в структурной сетке атомов кремния, сигнал от которых тем не менее присутствует в зарегистрированных спектрах. Из сопоставления тонкой структуры эталонных спектров с-Si и а-Si, покрытых естественным оксидом, а также термической пленки SiO_2 со спектром порошка для энергии квантов синхротронного излучения выше 104 эВ (характерные особенности В и С) наблюдается тонкая структура, соответствующая, в целом, атомам кремния, связанным с атомами кислорода. В тоже время для спектра порошка $\mu\text{ПК}$ (рис. 3а) заметно относительное увеличение интенсивности спектра в диапазоне энергий от 104 до 105 эВ по сравнению с данными эталонов. Завышение интенсивности спектров в этом энергетическом диапазоне, как правило, свидетельствует о вкладе субоксидов кремния в состав изучаемого слоя поверхности $\mu\text{ПК}$ [25, 28]. Об отклонениях от стехиометрии диоксида кремния также свиде-

тельствует нарушенное соотношение интенсивностей особенностей В и С для образца порошка $\mu\text{ПК}$ по сравнению с данными для эталонов. Наконец, о возможном вкладе субоксидов кремния свидетельствует уширенная особенность С (рис. 3б). Дополнительная особенность спектра порошка при энергиях около 108 эВ (вблизи особенности С) является результатом частичной зарядки поверхности при регистрации тока утечки (тока образца). Ранее различные эффекты «обращения» интенсивности особенностей тонкой структуры спектров $\text{Si } L_{2,3}$ XANES наблюдались в ряде работ [36, 37] и связывались с эффектами взаимодействия синхротронного излучения со структурами на основе кремния и его соединений. Спектры ОК XANES представлены на рис. 3б для термической пленки SiO_2 и порошка. Соотношение положений и распределения относительных интенсивностей основных особенностей тонкой структуры А, В и С свидетельствует

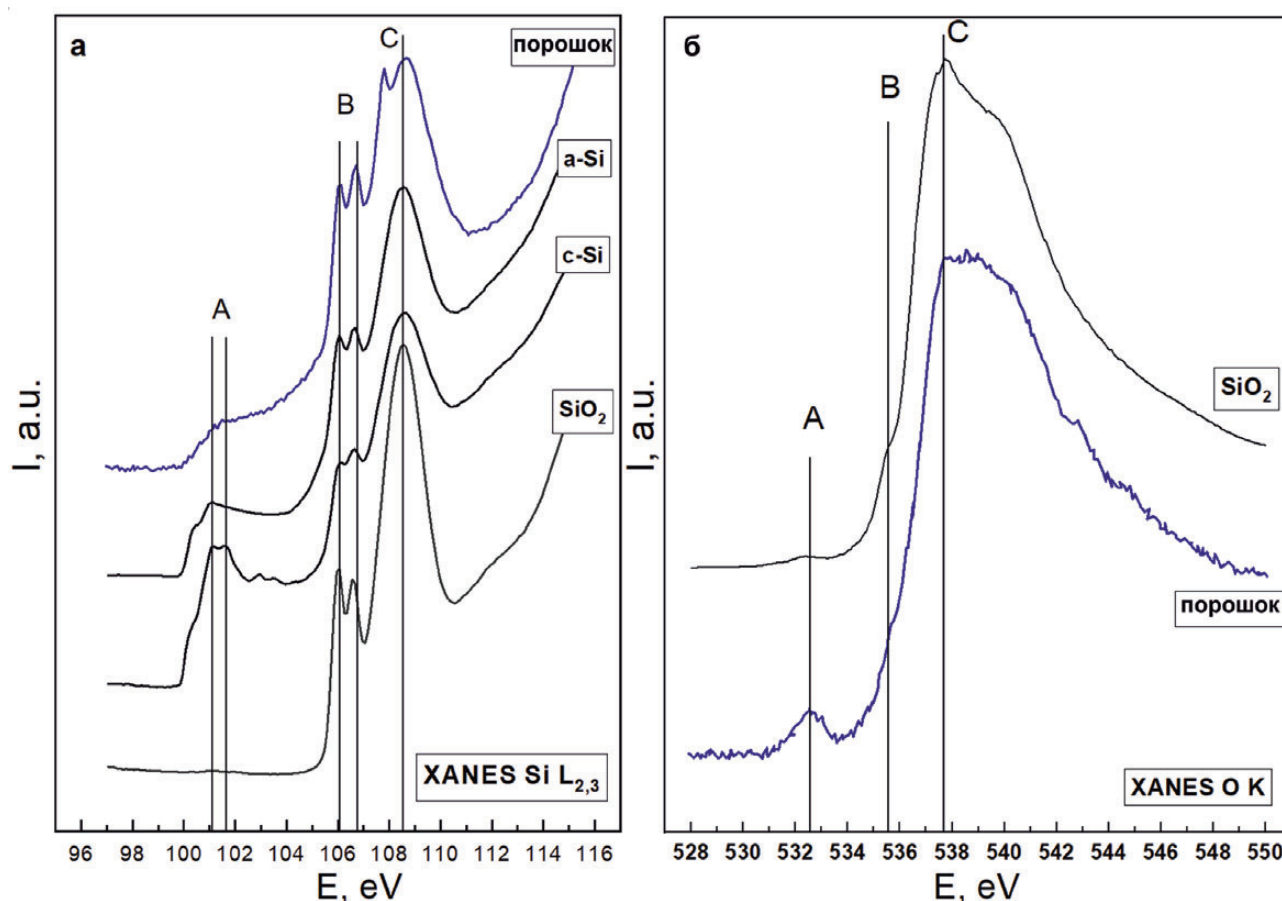


Рис. 3. (а) Спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ для порошка $\mu\text{ПК}$ -НЧ и эталонных образцов: кристаллического кремния (с-Si), аморфного кремния (а-Si) и термической плёнки SiO_2 . Области А, В и С соответствуют особенностям, связанным с атомами кремния и их связями с кислородом. (б) Спектры XANES О К для порошка $\mu\text{ПК}$ -НЧ и термической плёнки SiO_2 . Относительное увеличение интенсивности особенности А у порошка указывает на отклонения от стехиометрического состава SiO_2

о том, что частички порошка покрыты преимущественно SiO_2 . Однако увеличенная интенсивность особенности А свидетельствует об отклонениях в оксиде кремния от стехиометрического SiO_2 [38, 39], что хорошо коррелирует с данными спектроскопии $\text{Si L}_{2,3}$ края.

Таким образом, спектры XANES $\text{Si L}_{2,3}$ и O K (рис. 3) показывают, что $\mu\text{ПК}$ характеризуется разупорядочением атомной решётки кремния, наличием субоксидов и отклонением от стехиометрического состава SiO_2 , что указывает на сложную и неоднородную поверхностную структуру образцов.

На рис. 4 представлен спектр ФЛ $\mu\text{ПК}$ для свежеприготовленных образцов (красная кривая) и после 5 месяцев хранения на воздухе (синяя кривая).

Спектр свежеприготовленных образцов характеризуется широкой полосой с максимумом в области 685 нм, что обусловлено излучательной аннигиляцией экситонов в кремниевых нанокристаллах (нк-Si). Ширина спектра объясняется распределением размеров нанокристаллов, что типично для таких материалов.

Положение максимума ФЛ связано со средним размером нанокристаллов d согласно эмпирической формуле [3]:

$$E(d) = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}}, \quad (1)$$

где E_0 — ширина запрещенной зоны в с-Si (1.12 эВ). Рассчитанный из спектров ФЛ по фор-

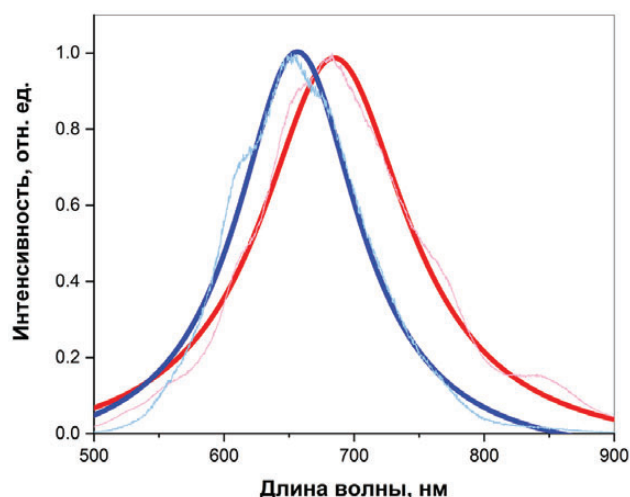


Рис. 4. Спектр ФЛ $\mu\text{ПК}$, свежеприготовленных образцов (красный) и после 5 месяцев хранения на воздухе (синий). Толстой линией представлена аппроксимация Лоренцианом экспериментального спектра (тонкая линия)

муле (1) средний диаметр нанокристаллов в свежеприготовленных образцах составил 3.8 нм.

После 5 месяцев хранения спектр сдвигается в коротковолновую область (максимум на 655 нм), что указывает на уменьшение среднего размера нанокристаллов до 3.3 нм. Это может быть связано с постепенным окислением кремниевых нанокристаллов на воздухе, что приводит к увеличению доли оксидной фазы и сокращению их эффективного размера.

На рис. 5 представлены спектры КР для свежеприготовленного порошка $\mu\text{ПК}$ (а) и после 5 месяцев хранения на воздухе (б). Интенсивный пик на обоих спектрах соответствует рассеянию на фонах кремниевой решётки. Из-за квантового ограничения фононов в нк-Si малого размера, наблюдаемый пик сдвинут в низкочастотную область относительно значения для с-Si (520.5 см^{-1}) на величину $\Delta\omega = 1.5 \text{ см}^{-1}$. Это подтверждает присутствие нанокристаллов кремния в структуре образцов.

Для точного определения положения пика спектры были аппроксимированы функцией Лоренца, что позволило рассчитать средний размер нанокристаллов с использованием эмпирической формулы [40]:

$$d = 0.543 \left(\frac{52.3}{\Delta\omega} \right)^{0.63}. \quad (2)$$

Вычисленный средний диаметр нанокристаллов для свежеприготовленных образцов составил 5.3 нм. После хранения на воздухе положение пика КР остаётся практически неизменным, что указывает на сохранение общего размера нанокристаллов. Однако наблюдается уширение спектра с формированием низкочастотного плеча, что связано с частичной аморфизацией нанокристаллов вследствие поверхностного окисления [41].

Деконволюция спектров позволила оценить соотношение фаз: доли кристаллической и аморфной фаз порошка после хранения составляют 46.3 и 53.7 % соответственно. Эти изменения подтверждают, что окисление поверхности приводит к структурной неоднородности, сопровождающейся частичной потерей кристаллической упорядоченности.

Следует отметить, что различия между размерами нк-Si, рассчитанными по данным ФЛ и КР, связано с разной чувствительностью методов к поверхностным процессам, состоянию окисления и фазовому составу нанокристаллов. ФЛ от-

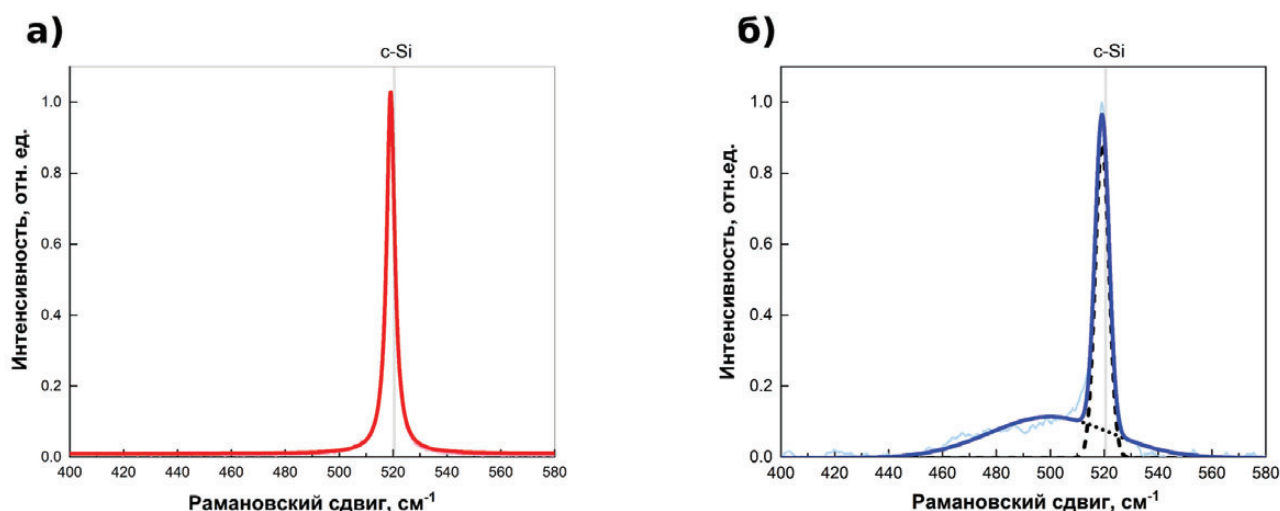


Рис. 5. Спектр КР μ ПК, свежеприготовленных (а), и после 5 месяцев хранения на воздухе (б). Толстой линией на (а) представлена аппроксимация Лоренцианом экспериментального спектра (тонкая линия). Толстой линией на (б) представлена аппроксимация и штихами деконволюция экспериментального спектра (тонкая линия)

ражает средний «эффективный» размер, включая влияние окисления, тогда как КР характеризует размеры упорядоченной части кристаллической решетки материала.

Наличие фотолюминесцентных свойств у μ ПК позволяет использовать их в качестве люминесцентных меток для визуализации клеток. На рис. 6 представлена микроскопия клеток МСК после 10 часов инкубации с μ ПК-НЧ.

На рис. 6б четко видно эффективное свечение μ ПК-НЧ, локализующихся в цитоплазме клеток, таким образом, при инкубации с клетками частицы не теряют свои ФЛ свойства.

4. Заключение

В данной работе исследованы морфологические, структурные и оптические свойства μ ПК-НЧ, синтезированных методом электрохимического травления с последующей лиофильной сушкой. Методами просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что порошки μ ПК обладают развитой пористой архитектурой с нанокристаллами кремния размером около 4–5 нм. Поверхность образцов характеризуется наличием оксидных групп, что подтверждено данными ИК- и XANES-спектроскопии.

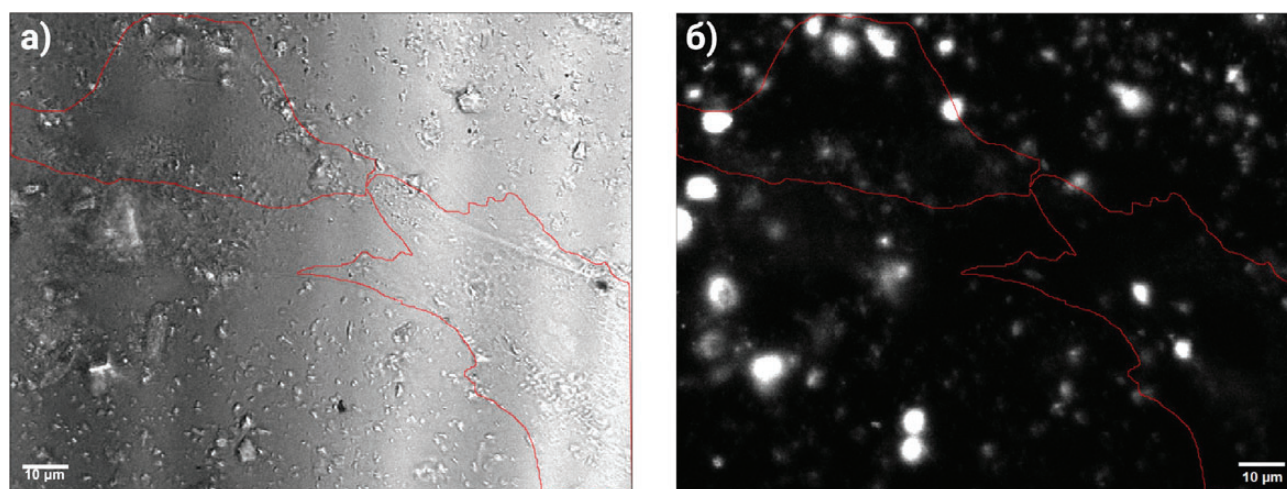


Рис. 6. Изображения живых клеток МСК после 10 ч инкубации с μ ПК-НЧ: (а) в светлом поле; (б) в фотолюминесцентном канале. Красными линиями отмечены границы клеток. Размер шкалы 10 мкм

Анализ ФЛ образцов показал, что нанокристаллы сохраняют люминесцентные свойства после 5 месяцев хранения на воздухе. При этом наблюдался сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область, связанный с уменьшением эффективного размера нанокристаллов, вероятно, вследствие поверхностного окисления. Спектры КР дополнительно указали на частичную аморфизацию поверхности нанокристаллов в процессе хранения, проявляющуюся в уширении полосы и появлении низкочастотного плеча, что согласуется с процессами окисления. Фотолюминесцентные свойства μ ПК-НЧ, сохраняющиеся при взаимодействии с мезенхимальными стволовыми клетками, подтверждают их перспективность для биовизуализации и разработки биосенсоров.

Важно отметить, что результаты работы демонстрируют эффективность лиофильной сушки как метода сохранения структурных и оптических характеристик μ ПК-НЧ при хранении, что поддерживает их пригодность для дальнейшего применения в биомедицине и оптике.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Cullis A. G., Canham L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*. 1991;353(6342): 335–338. <https://doi.org/10.1038/353335a0>
2. Lauerhaas J. M., Sailor M. J. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science*. 1993;261(5128): 1567–1568. <https://doi.org/10.1126/science.261.5128.1567>
3. Gongalsky M. B., Kargina J. V., Cruz J. F., ... Sailor M. J. Formation of Si/SiO₂ luminescent quantum dots from mesoporous silicon by sodium tetraborate/citric acid oxidation treatment. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7: 165. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00165>
4. Salonen J., Mäkilä E. Thermally carbonized porous silicon and its recent applications. *Advanced Materials*. 2018;30(24): 1703819. <https://doi.org/10.1002/adma.201703819>
5. Erogbogbo F., Yong K. T., Roy I., Xu G., Prasad P. N., Swihart M. T. Biocompatible luminescent silicon quantum dots for imaging of cancer cells. *ACS Nano*. 2008;2(5): 873–878. <https://doi.org/10.1021/nn700319z>
6. Morozova S., Alikina M., Vinogradov A., Pagliaro M. Silicon quantum dots: synthesis, encapsulation, and application in light-emitting diodes. *Frontiers in Chemistry*. 2020;8: 191. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00191>
7. Sobina I. O., Tyurin-Kuzmin P. A., Pervushin N. V., ... Osminkina L. A. Gold-modified silicon microneedles for real-time SERS analysis and drug delivery at single-cell resolution. *Microchemical Journal*. 2025;2015: 114178. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114178>
8. Nazarovskaia D. A., Domnin P. A., Gyuppenen O. D., ... Osminkina L. A. Advanced bacterial detection with SERS-active gold-and silver-coated porous silicon nanowires. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2023;87(Suppl 1): S41–S46. <https://doi.org/10.1134/S1062873823704385>
9. Waggoner L. E., Kang J., Zuidema J. M., ... Kwon E. J. Porous silicon nanoparticles targeted to the extracellular matrix for therapeutic protein delivery in traumatic brain injury. *Bioconjugate Chemistry*. 2022;33(9): 1685–1697. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.2c00305>
10. Osminkina L. A., Timoshenko V. Y. Porous silicon as a sensitizer for biomedical applications. *Open Material Sciences*. 2016;3(1). <https://doi.org/10.1515/mesbi-2016-0005>
11. Zeng Q., Han K., Zheng C., ... Lu T. Degradable and self-luminescence porous silicon particles as tissue adhesive for wound closure, monitoring and accelerating wound healing. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022;607: 1239–1252. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.092>
12. Santos H. A. (ed.). *Porous silicon for biomedical applications (second edition)*. The United Kingdom: Woodhead Publishing; 2021. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821677-4.00007-0>
13. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*. 1997;82(3): 909–965. <https://doi.org/10.1063/1.366536>
14. Skorb E. V., Andreeva D. V., Möhwald H. Generation of a porous luminescent structure through ultrasonically induced pathways of silicon modification. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;21(51): 5138–5142. <https://doi.org/10.1002/anie.201105084>
15. Sailor M. J. (ed.). *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co.; 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527641901>
16. Park J. H., Gu L., von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N., Sailor M. J. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. *Nature Materials*. 2009;8: 331–336. <https://doi.org/10.1038/nmat2398>
17. Gu L., Hall D. J., Qin Z., ... Sailor M. J. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles. *Nature communications*. 2013;4(1): 2326. <https://doi.org/10.1038/ncomms3326>
18. Шатская М. Г., Назаровская Д. А., Гончар К. А., ... Осминкина Л. А. Фотолюминесцентные пористые кремниевые нанонити как контрастные агенты для биовизуализации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 161–167. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11819>
19. Kelly T. L., Gao T., Sailor M. J. Carbon and carbon/silicon composites templated in rugate filters for the

adsorption and detection of organic vapors. *Advanced Materials*. 2011;15(23): 1776–1781. <https://doi.org/10.1002/adma.201004142>

20. Amato G., Brunetto N., Parisini A. Characterisation of freeze-dried porous silicon. *Thin Solid Films*. 1997;297(1-2): 73–78. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09412-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09412-6)

21. Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., ... Turishchev S. Yu. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air-or freeze-drying conditions. *Materials Letters*. 2022;312: 131608. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131608>

22. Kim D., Kang J., Wang T., ... Sailor M. J. Two-photon in vivo imaging with porous silicon nanoparticles. *Advanced Materials*. 2017;29(39): 1703309. <https://doi.org/10.1002/adma.201703309>

23. Stohr J. (ed.). *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin, Germany: Springer International Publishing; 1996.

24. Bunker G. (ed.). *Introduction to XAFS*. Cambridge, the United Kingdom: Cambridge University Press; 2010.

25. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Elipe A. R. Electronic state characterization of SiOx thin films prepared by evaporation. *Journal of Applied Physics*. 2005;97: 113714. <https://doi.org/10.1063/1.1927278>

26. Liu L., Sham T. K. The effect of thermal oxidation on the luminescence properties of nanostructured silicon. *Small*. 2012;8: 2371–2380. <https://doi.org/10.1002/smll.201200175>

27. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9: 8066. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>

28. Паринова Е. В., Федотов А. К., Коюда Д. А., ... Турищев С. Ю. Изучение особенностей формирования композитных структур на основе столбиков никеля в матрице диоксида кремния с помощью синхротронных XANES исследований в режиме регистрации выхода электронов или фотонов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 116–125. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/726>

29. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G. Nano PES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15: 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/S1027451021050335>

30. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*. 1996;99(4): 303–312. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00454-0](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00454-0)

31. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*. 1988;37: 2450–2464. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>

32. Mushahary D., Spittler A., Kasper C., Weber V., Charwat V. Isolation, cultivation, and characterization of

human mesenchymal stem cells. *Cytometry Part A*. 2018;93(1): 19–31. <https://doi.org/10.1002/cyto.a.23242>

33. Kulebyakin K., Tyurin-Kuzmin P., Sozaeva L., ... Vorontsova M. Dynamic balance between pth1r-dependent signal cascades determines its pro-or anti-osteogenic effects on MSC. *Cells*. 2022;11(21): 3519. <https://doi.org/10.3390/cells11213519>

34. Kulebyakin K., Tyurin-Kuzmin P., Efimenko A., ... Tkachuk V. Decreased insulin sensitivity in telomerase-immortalized mesenchymal stem cells affects efficacy and outcome of adipogenic differentiation in vitro. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*. 2021;9: 662078. <https://doi.org/10.3389/fcell.2021.662078>

35. Турищев С. Ю., Коюда Д. А., Терехов В. А., ... Домашевская Э. П. Электронное строение и состав поверхностных слоев многослойных нанопериодических структур а-Si/ZrO₂ и а-SiOx/ZrO₂ по данным синхротронных исследований. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 558–567. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27474862>

36. Watanabe M., Ejima T., Miyata N., Imazono T., Yanagihara M. Studies of multilayer structure in depth direction by soft X-ray spectroscopy. *Nuclear Science and Techniques*. 2006;17(5): 257–267. [https://doi.org/10.1016/S1001-8042\(06\)60048-1](https://doi.org/10.1016/S1001-8042(06)60048-1)

37. Turishchev S. Y., Terekhov V. A., Koyuda D. A., ... Mashin A. I. Synchrotron investigation of the multilayer nanopariodical Al₂O₃/SiO₂/Al₂O₃/SiO₂:Si structure formation. *Surface and Interface Analysis*. 2012;44(8): 1182–1186. <https://doi.org/10.1002/sia.4868>

38. Turishchev S. Y., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., ... Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Scientific Reports*. 2019;9(1): 8066. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44555-y>

39. Engelhorn K., Recoules V., Cho B. I., ... Heimann P. A. Electronic structure of warm dense silicon dioxide. *Physical Review B*. 2015;91(21): 214305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214305>

40. Zi J., Zhang K., Xie X. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals. *Physical Review B*. 1997;55(15): 9263. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9263>

41. Canham L. T. (ed.). *Handbook of porous silicon*. Berlin, Germany: Springer International Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>

Информация об авторах

Назаровская Дарья Андреевна, аспирант, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-8151-9602>
nazarovskaia.da22@physics.msu.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., заведующий кафедрой общей физики и физического материаловедения, физический факультет, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Титова София Сергеевна, преподаватель кафедры общей физики и физического материаловедения, физический факультет, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>
titova@phys.vsu.ru

Шатов Артур Анатольевич, студент, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

mr.ArturSh@mail.ru

Тюрин-Кузьмин Петр Алексеевич, д. б. н., доцент, факультет фундаментальной медицины, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (г. Пущино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1901-1637>
tyurinkuzminpa@my.msu.ru

Осминкина Любовь Андреевна, к. ф.-м. н., вед. н. с., физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); институт Биологического приборостроения РАН (г. Пущино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>
osminkina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 15.11.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.