

Полученные комплексы могут быть полезны с точки зрения биомедицинских применений. Поскольку полосы поглощения и флуоресценции красителя расположены в спектральной области наибольшей прозрачности биологических тканей, его комплексы с УДА могут использоваться для визуализации биологических процессов. Гидрофобный характер индотрикарбоцианинового красителя является в данном случае преимуществом, поскольку это препятствует распаду его комплексов с наномасштабами в водных средах.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Adsorption of drugs on nanodiamond: toward developments of a drug delivery platform / V.N. Mochalin [et al.] // *Molecular Pharmaceutics*. – 2013. – V. 10, № 10. – P. 3728–3735.
2. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J.M. Say [et al.] // *Biophys. Rev.* – 2011. – V. 3, № 4. – P. 171–184.
3. Herz, A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides / A.H. Herz // *Adv. in Colloid and Interface Sci.* – 1977. – V. 8. – P. 237–298.
4. Morphology and optical properties of self-assembled nanostructures of a novel indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // *ЖПС*. – 2016. – Т. 83, № 6-16. – С. 376–377.

#### ПОДЛОЖКИ ДЛЯ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

**Н. Л. Гревцов, А. В. Клименко, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,  
e-mail: vitality51@mail.ru*

Подложки для Рамановской спектроскопии изготовлены путем осаждения частиц серебра на кремниевые пластины из водного раствора  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с последующим металл-стимулированным химическим травлением в  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На сформированные массивы кремниевых нанонитей произведено повторное осаждение серебра. Как показали результаты спектроскопии, полученные структуры (массивы нанонитей, покрытые в верхней части наночастицами серебра) обладают высоким коэффициентом усиления Рамановского сигнала, что позволяет использовать их в качестве подложек для детектирования органических молекул.

**Ключевые слова:** кремниевые наноструктуры; кремниевые нанонити; химическое травление; поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия

#### RAMAN SPECTROSCOPY SUBSTRATES BASED ON SILICON NANOWIRE ARRAYS FORMED BY METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING

**M. L. Hrautsou, A. V. Klimenka, H. V. Bandarenka, V. P. Bondarenko**

---

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus,  
Corresponding author: M. L. Hrautsou (karv3r@gmail.com)*

Silver particles were deposited onto the surface of silicon wafers from a water solution of  $\text{AgNO}_3$ , HF and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , followed by metal-assisted chemical etching in a water solution of HF and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Silver was then deposited onto the resulting silicon nanowire arrays. As concluded from the spectra obtained, the structures formed using this method (silver-capped silicon nanowire arrays) provide a high Raman scattering enhancement factor, allowing to use them effectively as substrates for molecular detection.

**Key words:** silicon nanostructures; silicon nanowires; chemical etching; surface-enhanced Raman spectroscopy.

## ВВЕДЕНИЕ

Металл-стимулированное химическое травление (*metal-assisted chemical etching*, MACE или МСХТ) является простым и доступным методом формирования кремниевых наноструктур, активно изучаемым в настоящее время [1].

Целью данного исследования является изучение структуры и оптических свойств полученных массивов кремниевых нанонитей с осажденным слоем наночастиц серебра для применения их в качестве подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-активных структур).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КДБ 12/24 (100). Процесс формирования массивов кремниевых нанонитей (КН) состоял из двух этапов, на каждом из которых производилась обработка пластины в химической ячейке.

Первый этап заключался в формировании на поверхности кремния наночастиц серебра, которые в дальнейшем играли роль катализатора при формировании КН. Для этого образцы подвергались обработке в водном растворе, содержащем 10 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 2,5 М HF, в течение 3 минут. После обработки образцы промывались в деионизованной воде для полного удаления раствора.

Второй этап заключался в формировании КН путем травления кремния под наночастицами серебра. В ячейку заливался раствор, содержащий 5 М HF и 0,3 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , на промежуток времени 60 минут. После этого образцы тщательно промывались деионизованной водой и помещались в 5 % раствор азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) с целью удаления остатков серебра.

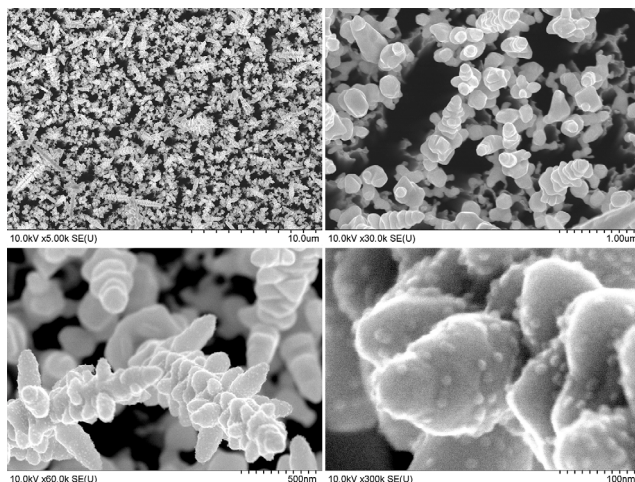
Для изготовления ГКР-активных структур на сформированные КН производилось иммерсионное осаждение серебра из раствора, содержащего ионы серебра. Для этого образцы помещались в фторопластовую ячейку, где в течение 30 минут выдерживались в водном растворе 3 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 0,5 М HF, после чего промывались деионизованной водой.

Для изучения морфологии полученных структур использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-4800, с помощью которого получены изображения поверхности и сколов образцов при различных разрешениях.

Полученные подложки помещались в раствор аналита, содержащего родамин R6G и выдерживались в нем в течение 2 часов. Спектры ГКР снимались с помощью спектрометра.

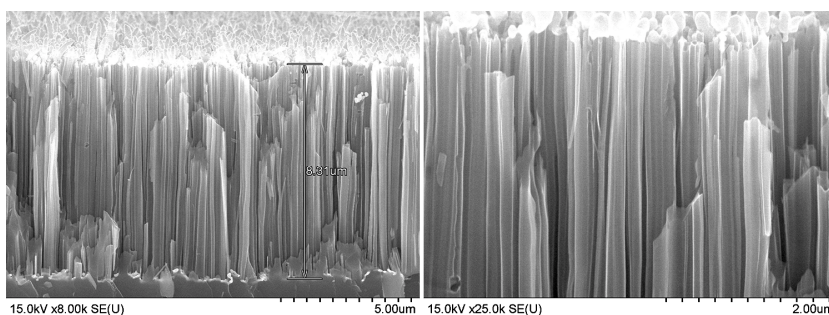
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности образца, полученные при разной степени увеличения с помощью сканирующего электронного микроскопа.



**Рисунок 1. – СЭМ изображения поверхности образца с массивом кремниевых нанонитей, покрытых серебром**

На рисунке 2 представлены СЭМ изображения скола того же образца при разной степени увеличения. По изображениям возможно оценить длину и структуру КН с осажденным на них серебром.



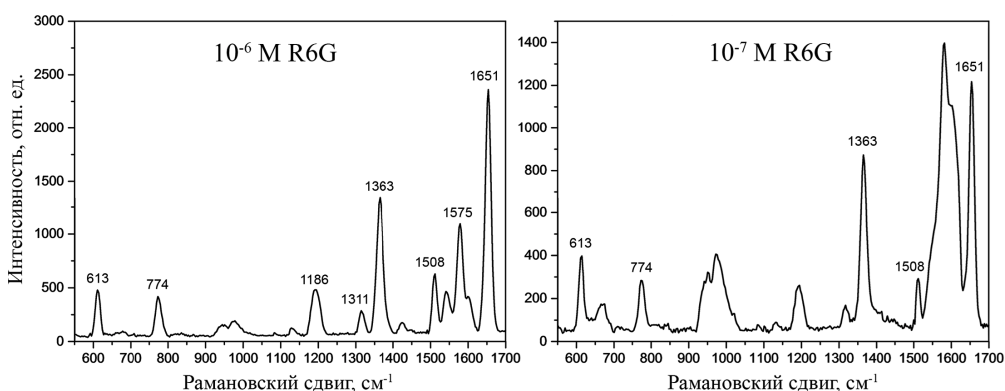
**Рисунок 2. – СЭМ изображения скола образца с массивом кремниевых нанонитей, покрытых серебром**

Толщина слоя КН с осажденным серебром составляет примерно 8,3 мкм. На поверхности слоя, то есть на вершинах нанонитей, лежат осажденные частицы серебра, имеющие преимущественно сферическую форму. Их диаметр составляет от единиц до нескольких сотен нанометров. По мере осаждения частицы соединялись между собой, образуя дендриты разветвленного типа с размерами от сотен нанометров до микрометра. Расстояние между дендритами составляет от 100 до 800 нм. Основная

часть серебра локализована на поверхности, однако часть проникает вглубь и оседает у основания КН.

Для изучения ГКР-активности массивов кремниевых нанонитей, покрытых серебром, на каждый из образцов наносился органический аналит родамин 6G (R6G) из растворов с концентрациями  $10^{-6}$  М и  $10^{-7}$  М. Образцы вымачивались в растворе аналита в течение 2 часов, а затем высушивались для проведения измерений. Возникающие в ходе высушивания в присутствии молекул аналита области локального плазмонного резонанса («горячие точки»), локализованные у покрытых серебром вершин нанонитей, приводят к значительному увеличению Рамановского сигнала [2, 3, 4].

ГКР-спектры аналитов с разной концентрацией родамина получены при одинаковых режимах измерения. Мощность лазера понижалась в 0,25 раз с помощью ND фильтра; время накопления сигнала составило 5 секунд. Полученные спектры представлены на рисунке 3.



**Рисунок 2. – ГКР-спектры для образцов с различной концентраций R6G, нанесенного на поверхность подложки, сформированной методом химического осаждения серебра на КН**

Как видно из рисунка 3, на ГКР-спектрах присутствуют все полосы, характерные для R6G (613, 774, 1186, 1311, 1363, 1508, 1575, 1651  $\text{см}^{-1}$ ). Можно сделать вывод о том, что органический аналит, находящийся на поверхности наноструктуры серебро/КН, в концентрации  $10^{-6}$  М хорошо детектируется.

При уменьшении концентрации аналита до  $10^{-7}$  М на спектре всё ещё присутствуют характерные для R6G полосы (613, 774, 1363, 1508, 1651  $\text{см}^{-1}$ ), однако в меньшем количестве, чем для  $10^{-6}$  М R6G. Это может быть связано с использованием такого же режима измерения, как и в предыдущем случае, и для более низкой концентрации аналита мощность лазера необходимо было бы повысить для получения более полной картины. При данном режиме измерений появились также новые полосы, которые могут скрывать характерные особенности детектируемого аналита. В частности, полоса около 940  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, обусловлена присутствием оксида серебра.

Дальнейшее понижение концентрации R6G не производилось. Для структур Ag/КН, сформированных химическим осаждением, пределом детектирования можно считать  $10^{-7}$  М.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что структуры, получаемые в процессе металл-стимулированного химического травления кремниевых подложек с повторным осаждением серебра, проявляют значительный коэффициент усиления Рамановского сигнала, что позволяет эффективно использовать их в качестве подложек для спектроскопии комбинационного рассеяния. Подложки такого типа просты в изготовлении и обладают высокой чувствительностью к малым концентрациям органических аналитов. Мы планируем провести изучение воспроизводимости параметров таких подложек и их стабильности с целью оценки возможностей их использования в практике биомедицинского анализа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review / Z. Huang [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – V. 23, № 2. – P. 285–308.
2. Low-concentration organic molecules detection via surface-enhanced Raman spectroscopy effect using Ag nanoparticles-coated silicon nanowire arrays / T. Luong [et al.] // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – V. 4, № 1.
3. Towards quantitative SERS detection of hydrogen cyanide at ppb level for human breath analysis / R. Lauridsen [et al.] // Sens. Bio-Sens. Res. – 2015. – V. 5. – P. 84–89.
4. Wafer-Scale Leaning Silver Nanopillars for Molecular Detection at Ultra-Low Concentrations / K. Wu [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, № 4. – P. 2053–2062.

## ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ОХЛАЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

**А. Д. Гурбо, В. П. Бондаренко**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,  
alexandragurbo@gmail.com, vitya51@mail.ru*

Методом электрохимического анодирования в электролите на основе фтористоводородной кислоты на кремниевых подложках электронного типа проводимости получены слои пористого кремния. Изучено влияние температуры электролита и плотности тока анодирования на скорость роста и пористость пористого кремния.

**Ключевые слова:** кремний; электрохимическое анодирование; кремниевые структуры.

## FORMATION OF MESOPOROUS SILICON IN THE COOLED ELECTROLYTE

**A. D. Hurbo, V. P. Bondarenko**

---

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str., 6, 220013, Minsk, Belarus  
Corresponding author: A. D. Hurbo (alexandragurbo@gmail.com)*