

## Использование наноструктурированного черного кремния в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света

© А.А. Максимова<sup>1,2</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, Э.Я. Ярчук<sup>2</sup>, А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: maksimova\_alina@spbau.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Проведено исследование массива кремниевых нановолокон „черного кремния“, сформированного на кремниевой подложке методом плазмохимического травления при криогенной температуре, в качестве подложки для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния. Растровая электронная микроскопия показала, что серебро, нанесенное методом термического распыления, равномерно покрывает нановолокна черного кремния и осаждается в виде наночастиц, которые вызывают плазмонный резонанс и усиливают сигнал комбинационного рассеяния света. Спектры исходных образцов не показали откликов, в то время как образец, с нанесенным тонким слоем серебра показал основной пик при  $1436\text{ см}^{-1}$  соответствующий связи  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  полимера PEDOT:PSS, который был нанесен на подложку в малой молярной концентрации  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Ключевые слова:** черный кремний, плазмохимическое травление, растровая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59583.6608PA

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) отлично зарекомендовала себя как метод, позволяющий достоверно идентифицировать широкий ряд химических веществ. Данный метод базируется на неупругих столкновениях частиц при взаимодействии лазерного излучения с исследуемыми молекулами, изменения в энергии фотонов могут дать информацию о взаимодействии молекул [1]. Однако, при использовании данного метода возникает проблема определения состава водных растворов малой концентрации, так как интенсивность отклика комбинационного рассеяния в данном случае крайне слаба. Для решения данной проблемы был предложен улучшенный метод поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS).

Данный метод позволяет исследовать взаимодействие молекул в реальном времени при помощи поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния с использованием специальных подложек, представляющих собой наноструктуры из благородных металлов (Au, Ag, Cu) [2]. Таким образом, фотоны взаимодействуют со свободными электронами металла, вызывая плазмонный резонанс, что позволяет усилить сигнал вплоть до 6 раз. Обычно, такие массивы создаются при помощи нанесения нано- и микроструктур металла на стеклянную подложку. Однако, такие структуры обладают значительными недостат-

ками, такими как: низкая неоднородность поверхности и низкая чувствительность [3].

В данной работе предлагается создать периодический массив плазмонных наночастиц, путем напыления тонкого слоя серебра на поверхность наноструктурированного черного кремния. Черный кремний представляет собой массив микроконусов, который эффективно уменьшает отражение от поверхности, при этом усиливая рассеяние и поглощение света. Поверхность черного кремния, покрытая нанометровым слоем металла, является привлекательным кандидатом использования в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния.

Подложка черного кремния создавалась при помощи сухого плазмохимического травления в смеси газов  $SF_6/O_2$  при криогенной температуре без использования маски с добавкой Ag [4]. Нанесение тонкого слоя серебра производилось с использованием метода термического резистивного вакуумного распыления из танталовой лодочки.

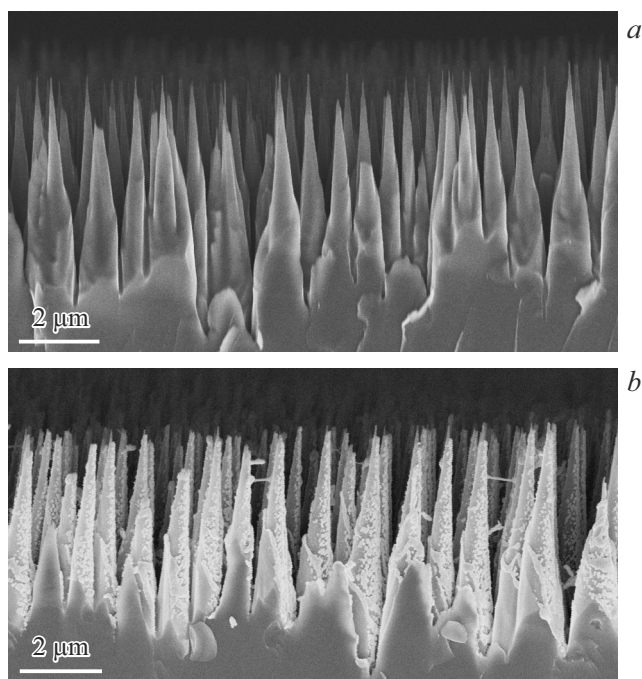
В качестве тестового раствора выступил высокопроводящий полимер поли(3,4-этилендиоксит-иофен)-полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) марки Orgason в концентрации 1%wt (примерно  $7 \cdot 10^{-2}$  mol/l). Тестовый раствор был нанесен на подложку исходного черного кремния и подложку с нанесенным тонким слоем серебра, с последующей промывкой в деионизованной воде. Таким образом, на подложке остается крайне малое

количество вещества, трудноопределимое для метода комбинационного рассеяния света.

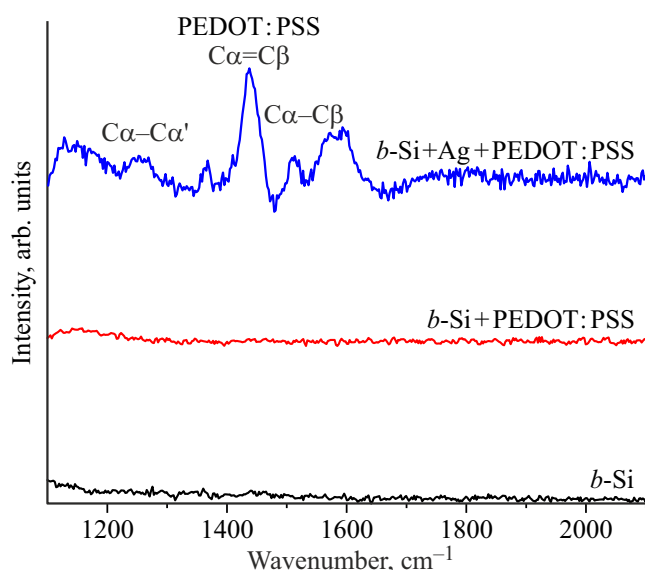
С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Zeiss Supra 25 были изучены структурные свойства и морфология поверхности черного кремния, сформированного на кремниевой подложке, а также структуры с напыленным на ней серебром. РЭМ-изображение исходного образца (рис. 1, *a*) показало, что высота волокна черного кремния составляет примерно 5.4 мкм, а ширина менее 1 мкм, волокна гладкие и имеют конусообразную форму. На рис. 1, *b* видно, что серебро покрывает нановолокна равномерно и осаждается в виде наночастиц, которые вызывают плазмонный резонанс и усиливают сигнал комбинационного рассеяния света от образца [5].

Были исследованы спектры КРС четырех образцов: 1) исходная подложка черного кремния; 2) подложка черного кремния с нанесенным на поверхность полимером PEDOT:PSS; 3) подложка черного кремния с нанесенным на поверхность тонким слоем серебра и полимером PEDOT:PSS. Измерения спектров КРС проводились с использованием спектрометра ENSPECTR R532 с 532 нм лазерным источником, при оптимальном времени интеграции 500 мс и с усреднением в 200 раз.

На рис. 2 представлены спектры КРС подложек черного кремния. Спектры исходной подложки и подложки с нанесенным полимером не показывают никаких откликов. Итоговый тестовый образец с нанесенным на поверхность тонким слоем серебра и малым количеством полимера PEDOT:PSS демонстрирует основной



**Рис. 1.** Изображения растровой электронной микроскопии подложки черного кремния до (*a*) и после (*b*) напыления серебра.



**Рис. 2.** Спектры КРС подложек черного кремния: 1 — исходная подложка черного кремния; 2 — подложка черного кремния с нанесенным на поверхность полимером PEDOT:PSS; 3 — подложка черного кремния с нанесенным на поверхность тонким слоем серебра и полимером PEDOT:PSS.

пик соответствующий сдвигу  $1436 \text{ cm}^{-1}$ , который является сильной связью симметричных  $C_\alpha = C_\beta$  валентных колебаний в PEDOT:PSS, а также ряд дополнительных пиков PEDOT:PSS [6].

Таким образом, было показано, что подложки черного кремния, сформированные методом плазмохимического осаждения, с нанесенным тонким слоем серебра могут быть использованы для детектирования крайне малого количества вещества с помощью поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния.

## Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках проекта Министерства Науки и Высшего Образования РФ № 0791-2023-0007.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature **121**, 501 (1928).
- [2] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan. Chem. Phys. Lett. **26**, 2, 163–166 (1974).
- [3] J.D. Caldwell, O.J. Glembocki, F.J. Bezares, M.I. Kariniemi, J.T. Niinistö, T.T. Hatanpää, R.W. Rendell, M. Ukaegbu, M.K. Ritala, Sh.M. Prokes, Ch.M. Hosten, M.A. Leskelä, R. Kasica. Opt. Express **19**, 26056–26064 (2011).

- [4] E.A. Vyacheslavova, I.A. Morozov, D.A. Kudryashov, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, A.A. Maksimova, S.N. Abolmasov, A.S. Gudovskikh. *ACS omega* **7**, 7, 6053–6057 (2022).
- [5] L. Golubewa, R. Karpicz, I. Matulaitiene, A. Selskis, D. Rutkauskas, A. Pushkarchuk, T. Khlopina, D. Michels, D. Lyakhov, T. Kulahava, A. Shah, Y. Svirko, P. Kuzhir *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 45, 50971–50984 (2020).
- [6] S. Nešpáurek, P. Kuberský, R. Polanský, M. Trchová, J. Šebera, V. Sychrovský. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 1, 541–550 (2022). <https://doi.org/10.1039/d1cp03899k>

*Редактор А.Н. Смирнов*