

## Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для мониторинга процесса растворения нанокристаллов кремния в модельных жидкостях и живых клетках

Д. Е. Максимова<sup>1</sup>, У. А. Цурикова<sup>1</sup>, М. Б. Гонгальский<sup>1</sup>,  
Я. В. Евстратова<sup>1,2</sup>, А. А. Кудрявцев<sup>1,2</sup>, Л. А. Осминкина<sup>1,3\*</sup>  
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра медицинской физики  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
<sup>2</sup>Институт Теоретической и Экспериментальной Биофизики РАН  
Россия, 142290, Пущино, Московская обл., ул. Институтская, д. 3  
<sup>3</sup>Институт биологического приборостроения РАН  
Россия, 142290, Пущино, Московская обл., ул. Институтская, д. 7  
(Статья поступила 18.10.2020; Подписана в печать 06.01.2021)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является информативной экспериментальной методикой исследования свойств как твердотельных, так и биологических объектов. В настоящей работе методом спектроскопии КРС изучены процессы растворения нанокристаллов кремния (нк-Si) при их инкубации в фосфатном солевом буфере (PBS) 37°C, и с клетками карциномы груди человека BT474. Водные суспензии кремниевых наночастиц (КНЧ) диаметром <90 нм получены измельчением массивов пористых нанонитей кремния. На микрофотографиях сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии видно, что нанонити и КНЧ состоят из мелких нк-Si и пор. Показано, что при инкубации наночастиц в PBS и в клетках наблюдается низкочастотный сдвиг максимума и уширение стоксовой компоненты спектра КРС КНЧ, появление сигнала от аморфной фазы кремния, падение интенсивности, а затем и полное исчезновения сигнала, что свидетельствует об уменьшении размеров, а затем и полном растворении нк-Si. Представленные в работе результаты перспективны для разработки биodeградируемых систем доставки лекарств на основе КНЧ.

PACS: 78.30.-j.

УДК: 535.375.54

Ключевые слова: кремниевые нанокристаллы, комбинационное рассеяние света, наночастицы пористого кремния, растворение, биodeградация.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) представляет собой материал с уникальными физико-химическими и биологическими свойствами. Данный материал может быть изготовлен как методами «сверху вниз» из объемного кремния, так и методами «снизу вверх» из атомов кремния и молекул на основе кремния. ПК состоит из пересекающихся кремниевых нанокристаллов (нк-Si) и пор. При этом размер нк-Si и пор, а также морфологию поверхности ПК можно варьировать в процессе его получения и последующей обработки [1]. Наиболее широко применимым является способ получения пленок ПК методом электрохимического травления подложек кристаллического кремния (с-Si) в растворах плавиковой кислоты (HF) [2]. Метод металл-стимулированного химического травления используется для получения на подложке с-Si массивов кремниевых нанонитей [3]. Такие кремниевые нанонити, как показано, также имеют пористую структуру, если в качестве материала для травления используется высоколегированный с-Si [4].

Пористые кремниевые наночастицы (КНЧ) могут изготавливаться из пленок ПК и массивов кремние-

вых нанонитей с помощью механического измельчения в шаровой мельнице или измельчения ультразвуком [5]. Одним из наиболее перспективных применений КНЧ является их биомедицинское применение. КНЧ, благодаря их свойству фотолюминесценции, можно использовать для визуализации клеток и тканей [6, 7]. Свойства КНЧ фотосенсибилизации синглетного кислорода [8], соносенсибилизации [9, 10], и сенсибилизации гипертермии, вызванной радиочастотным (RF) излучением [11, 12], как показано, могут использоваться для уничтожения раковых клеток *in vitro* и *in vivo*.

Уникальной особенностью наноструктур на основе кремния является их биосовместимость — низкая токсичность *in vitro* и *in vivo*, и биodeградация — полное растворение нк-Si до нетоксичной кремниевой кислоты при взаимодействии с живыми системами [13, 14]. Недавно было показано, что биodeградацию КНЧ, сопровождающуюся выходом из пор наночастиц лекарств, можно наблюдать непосредственно в живых клетках по изменениям их спектров комбинационного рассеяния света [14, 15].

Комбинационное рассеяние света (КРС), также называемое Рамановским рассеянием, представляет собой процесс неупругого рассеяния света молекулами вещества. В случае твердотельных структур на основе кремния — сигнал КРС обусловлен рассеянием света оптическими фононами в решетке с-Si. Спектроскопия

\*E-mail: [osminkina@physics.msu.ru](mailto:osminkina@physics.msu.ru)

КРС появилась более 80 лет назад и с тех пор широко используется во многих прикладных областях физики, химии и биологии, поскольку является эффективным неразрушающим методом анализа, изучения состава и строения веществ.

Метод КРС может использоваться для изучения квантово-размерных эффектов в кремниевых нанокристаллах, в том числе при их растворении [16]. Действительно, для количественного определения диаметра нк-Si используется модель сильного пространственного ограничения оптических фононов в них. Существует несколько теоретических моделей, описывающих данный эффект. Наиболее широко используемой является феноменологическая (Гауссова) модель ограничения, которая была впервые предложена Н. Richter [17] для сферических частиц и расширена I. Campbell и P. Fauchet [18] для цилиндрических частиц. Гауссова модель ограничения описывает уширение и красное смещение стоксовой компоненты в спектрах КРС нк-Si размеров 1–10 нм [17–20]. Применение данной модели дает количественную формулу для определения диаметра нк-Si,  $D$  (в нанометрах), исходя из значения сдвига положения максимума спектра  $\Delta\omega$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) относительно положения спектра c-Si [21, 22]:

$$D = 0.543 \left( \frac{-\Delta\omega}{52.3} \right)^{-0.63} \quad (1)$$

В представленной работе с использованием метода КРС детально изучены процессы растворения КНЧ, полученных ультразвуковым измельчением кремниевых нанонитей, при различных временах их инкубации в модельной биологической жидкости на примере фосфатного солевого буфера (PBS) 37°C, и с клетками карциномы груди человека BT474.

## 1. МЕТОДИКА

### Получение кремниевых нанонитей

Пористые кремниевые нанонити были получены методом металл-стимулированного химического травления пластин кристаллического кремния (c-Si) с кристаллографической ориентацией поверхности (100) р-типа проводимости с удельным сопротивлением 0.001 Ом\*см. Перед травлением для удаления оксидного слоя с поверхности c-Si, пластины погружались на 1 мин в 5 М раствор HF. Затем проходил двухэтапный процесс металл-стимулированного химического травления. На первом этапе использовался раствор, представляющий собой смесь 0.02 М  $\text{AgNO}_3$  и 5 М HF в соотношении 1:1, в который помещались образцы на 30–60 с для осаждения на поверхность кремниевой пластины наночастиц серебра. На втором этапе, пластина c-Si с осажденными наночастицами серебра погружалась на 60 мин в раствор 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ :5 М HF (1:10). По окончании процесса травления наночастицы серебра удаляли погружением пластин в 35%-й

раствор  $\text{HNO}_3$  на 15 мин. Затем полученные образцы промывались деионизованной водой (Millipore) и высушивались на воздухе.

### Получение кремниевых наночастиц

Кремниевые наночастицы (КНЧ) были получены ультразвуковой диспергацией в воде массивов пористых нанонитей кремния. Для этого пластины c-Si со слоем нанонитей на поверхности погружались в ультразвуковую ванну на 4 часа при комнатной температуре (Elmasonic US bath 37 КГц). После ультразвукового воздействия полученные растворы наночастиц седиментировались в течение 24 часов для удаления крупных не перемолотых нанонитей, а полученный супернатант использовался в экспериментах.

### Изучение структурных свойств кремниевых нанонитей и наночастиц

Структурные свойства образцов пористых нанонитей кремния изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss ULTRA 55 FE-SEM. Структурные свойства КНЧ изучались на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (LEO912 AB OMEGA). Для получения изображений ПЭМ 1 мкл суспензии наночастиц наносили на стандартные золотые сеточки с углеродным покрытием, и высушивали на воздухе. Для получения распределения нк-Si по размерам изображения ПЭМ обрабатывались с помощью программного обеспечения Image J Software.

### Инкубация кремниевых наночастиц в натриево-фосфатном буфере

Для изучения растворения КНЧ в модельной жидкости на примере натрий-фосфатного буфера (PBS), наночастицы были переведены центрифугированием в раствор PBS. Затем 3 мл наночастиц концентрацией 0.5 мг/мл помещались в диализный мешок (диаметр пор — 4.5 кДа), который в свою очередь был помещен в раствор PBS емкостью 1 л. Инкубация происходила при температуре 37°C (термошкаф Binder FD 23). Такие условия моделируют нахождение наночастиц в живых системах, поскольку сквозь поры диализного мешка осуществляется интенсивный обмен ионами с окружающей наночастицу средой, аналогично тому, как это происходит в клетках через цитоплазматическую мембрану. Для измерения спектров КРС 20 мкл суспензии КНЧ высушивали на металлической Ti пластине. Спектр снимался в 10 различных точках образцов и усреднялся.

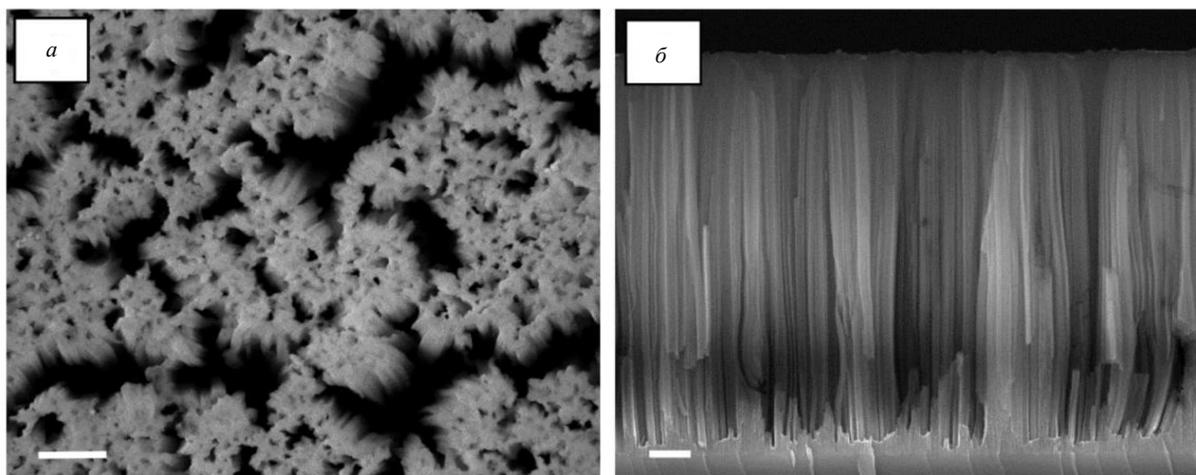


Рис. 1: Микрофотографии СЭМ массива пористых нанонитей кремния, вид сверху (а) и сбоку (б). Шкала равна 1 мкм

#### Условия культивирования клеток, инкубация кремниевых наночастиц с клетками

В экспериментах *in vitro* использовали клетки линии рака молочной железы BT474, полученные из Всероссийской коллекции клеточных культур (Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург). Клетки культивировали в среде DMEM/F12 (Sigma) с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (Gibco), 80 мкг/мл гентамицина сульфата (Sigma), 20 мкг/мл дифлюкана (Pfizer) при 37°C, в условиях 5% содержания CO<sub>2</sub> в воздухе. При введении КНЧ, плотность клеточной культуры составляла 40 тыс./см<sup>2</sup>. КНЧ были переведены центрифугированием в культуральную среду, и затем в концентрации 0.1 мг/мл вводились к клеткам, и затем через 6 и 24 часа инкубации происходила фиксация клеток формальдегидом.

#### Изучение растворения кремниевых наночастиц в PBS и живых клетках методом КРС

Для изучения растворения КНЧ при их инкубации в PBS или в клетках BT474 использовался конфокальный микро-спектрометр КРС Confotec<sup>TM</sup> MR350, укомплектованный оптическим микроскопом Olympus, монохроматором-спектрографом Черни-Тернера MS3504i и охлаждаемой ПЗС-камерой ANDOR iVAC DR-324B-FI. Для получения спектров КРС высушенных суспензий КНЧ использовали объектив 50× (Zeiss 50×: N.A. 0.65, W.D. 1.6 мм), для снятия спектров КРС в клетках использовали водоиммерсионный объектив 64× (Zeiss 64×: N.A. 0.90, W.D. 2.4 мм). Лазерный луч (диодный лазер Integrated optics 0633L-21A с длиной волны излучения 633 нм) фокусировался на образец объективом в пятно размером около 0.5 мкм. Средняя мощность лазерного возбуждения составляла 0.1 мВт, время накопления составляло

120 с и 60 с для спектров КРС КНЧ, после инкубации в натриево-фосфатном буфере и в клетках, соответственно. Спектр снимался в 10 различных точках образцов и усреднялся.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структурные свойства кремниевых нанонитей

На рис. 1, а, б представлены микрофотографии СЭМ массивов кремниевых нанонитей, синтезированных с использованием методики металл-стимулированного химического травления пластин с-Si, вид сверху и сбоку. Согласно представленным изображениям, образцы имеют пористую структуру и представляют собой вытянутые вдоль кристаллографического направления [100] нитеобразные структуры диаметром около 200 нм и длиной 10 мкм.

### Структурные свойства кремниевых наночастиц

КНЧ получали измельчением пористых нанонитей кремния в воде в ультразвуковой ванне. На рис. 2 представлена микрофотография ПЭМ КНЧ.

Видно, что при ультразвуковом измельчении получают нерегулярные по форме пористые наночастицы кремния. Такие КНЧ состоят из мелких нанокристаллов кремния (нк-Si), о чем свидетельствует наличие ярких колец в дифракционной картине (см. вставку к рис. 2), и пор.

На рис. 3 представлена гистограмма зависимости числа КНЧ от их размера, полученная обработкой изображения ПЭМ. Согласно полученным данным, линейный размер КНЧ варьировался от 7 до 90 нм.

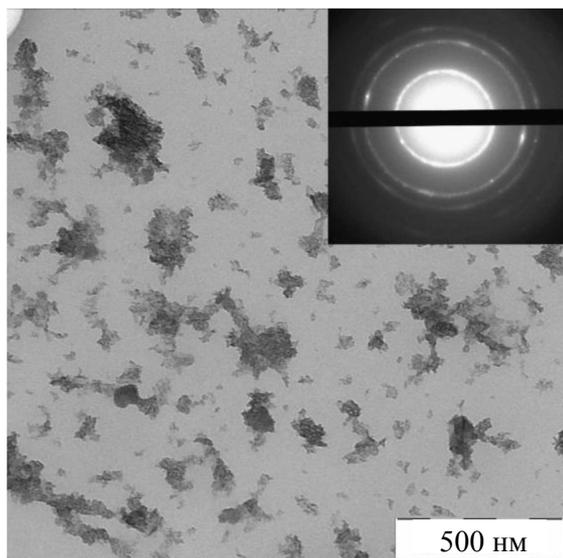


Рис. 2: Микрофотография ПЭМ КНЧ, на вставке в правом верхнем углу представлена картина дифракции картина электронов от КНЧ

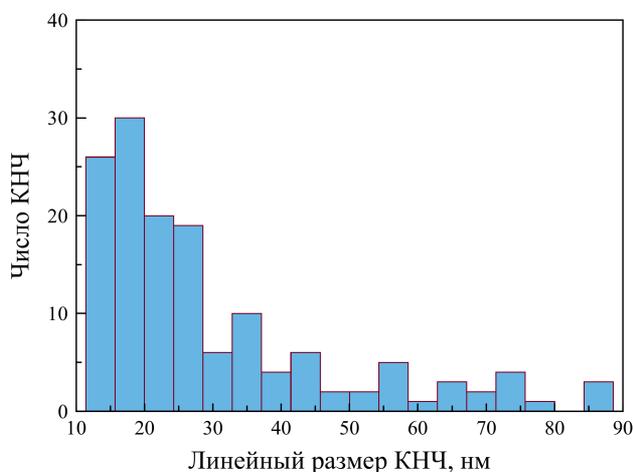


Рис. 3: Гистограмма зависимости числа КНЧ от их размера

**Изучение растворения кремниевых наночастиц в PBS методом комбинационного рассеяния света**

Спектр КРС свежеприготовленных КНЧ (рис. 4) характеризуется наличием узкого интенсивного пика на частоте  $520.5 \text{ см}^{-1}$  (штрихованная линия на рисунке), соответствующей продольным колебаниям оптических фононов (ТО) в кристаллической решетке кремния.

Спектры КРС КНЧ, полученные после 1, 6 и 24 часов инкубации в PBS в диализном мешке, представлены на рис. 5.

Штрихованными линиями представлена деконволюция спектра КРС КНЧ после одного часа инкубации в PBS.

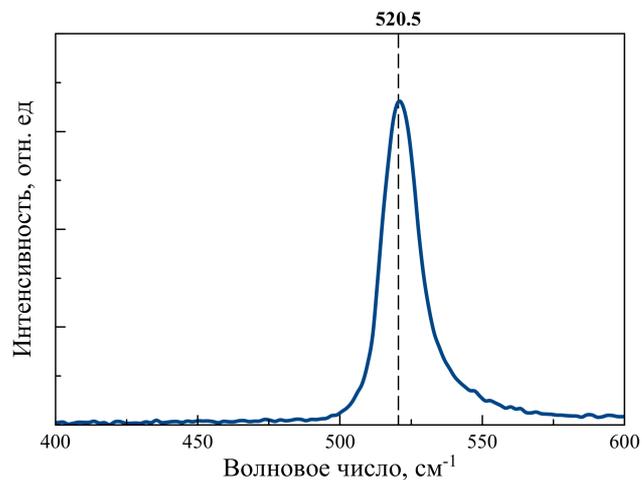


Рис. 4: Спектр КРС свежеприготовленных КНЧ

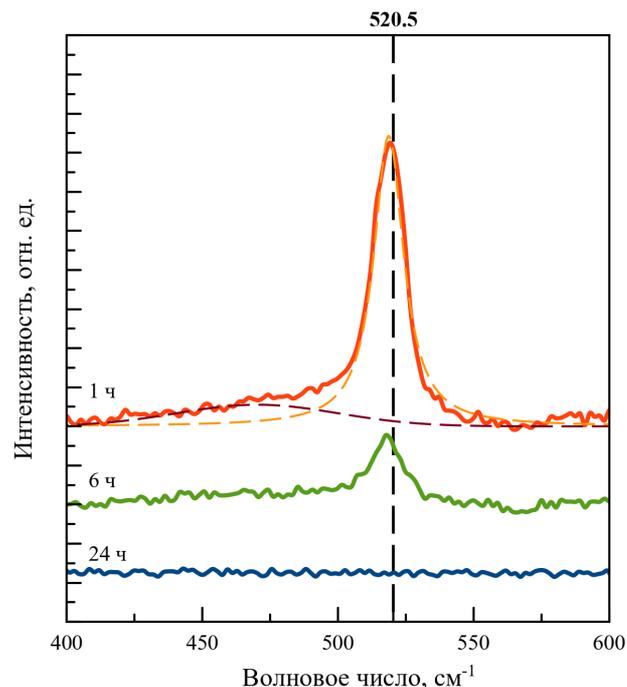


Рис. 5: Спектры КРС КНЧ при их инкубации в PBS 37°C в течение 1, 6, 24 часов

В спектрах КНЧ после 1 и 6 час. инкубации в PBS наблюдается, по сравнению с начальным спектром (см рис.4), низкочастотный сдвиг максимума, уширение спектра, а также появление плеча на  $480 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего рассеянию света в аморфном кремнии [23]. Рассчитанный по положению максимума диаметр  $D$  нк-Si (см. формулу (1)), составлял:  $\sim 4.6 \text{ нм}$  после одного часа инкубации;  $\sim 3.6 \text{ нм}$  после 6 часов.

Для спектра, соответствующего 1 часу инкубации, проведена деконволюция: разложение спектра на кри-

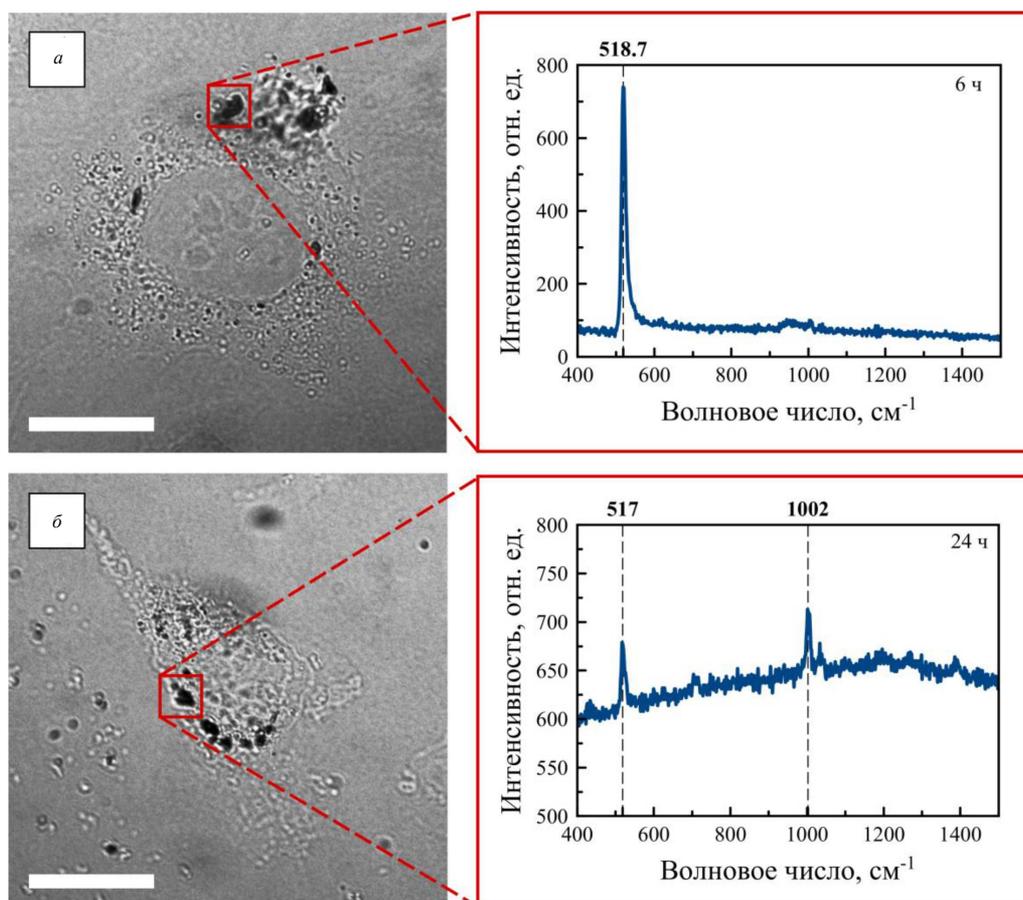


Рис. 6: Оптические микрофотографии клеток BT474 с КНЧ (черные точки) и спектры КРС КНЧ при их инкубации с клетками в течение 6 (а) и 24 (б) часов. Красными квадратами обведены КНЧ, из которых были получены соответствующие сигналы КРС. Шкала на микрофотографиях слева равна 10 мкм

сталлическую и аморфную составляющие, которые аппроксимированы лоренцианом и гауссианом, соответственно. Рассчитанные значения интегральных интенсивностей сигналов позволили определить процентное соотношение кристаллической (38%) и аморфной (62%) кремниевой фазы в КНЧ.

Представленные выше данные позволяют утверждать о растворении КНЧ при их инкубации в указанных условиях в PBS. Более того, отсутствие сигнала КРС после 24 часов инкубации свидетельствует о полном растворении наночастиц.

#### Изучение биodeградации кремниевых наночастиц при инкубации с клетками BT474 методом комбинационного рассеяния света

Спектры КРС наночастиц, полученные после 6 и 24 часов инкубации с клетками BT474, а также оптические микрофотографии клеток с наночастицами, представлены на рис. 6.

Согласно представленным микрофотографиям, КНЧ после 6 часов инкубации локализируются на мембране

клеток. При этом положение максимума спектра КРС находится на частоте  $518.7 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует диаметру  $D$  нк-Si  $\sim 4.5 \text{ нм}$ . Отсутствие сигнала от аморфной кремниевой фазы свидетельствует о медленном процессе растворения наночастиц.

После 24 часов инкубации, КНЧ наблюдаются на микрофотографиях преимущественно на периферии ядер клеток. Наблюдается падение интенсивности, низкочастотный сдвиг максимума и уширение сигнала КРС КНЧ по сравнению со спектром для 6 час. инкубации. Положение максимума спектра КРС на  $517 \text{ см}^{-1}$  соответствует диаметру  $D$  нк-Si  $\sim 3.0 \text{ нм}$ . Стоит отметить также наличие в спектре КРС пика с максимумом на  $1002 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует белкам клетки, а именно ароматическому кольцу фенилаланина [24, 25]. При локализации наночастиц на мембране клеток данный пик КРС не наблюдался (см рис. 6,а), что дополнительно свидетельствует об интернализации (проникновении внутрь клетки) КНЧ внутри клеток в течение 6-24 часов инкубации. Доля растворившихся наночастиц после их интернализации внутри клеток рассчитывалась из значений интегральных

интенсивностей сигналов КРС КНЧ после 6 и 24 часов инкубации, и составила 92%. Полученные данные позволяют утверждать о биодеградации КНЧ внутри клеток.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

КРС-спектроскопия является эффективным методом мониторинга размеров нанокристаллов кремния в процессе их взаимодействия с биологическими объектами. В настоящей работе водные суспензии кремниевых наночастиц диаметром 7-90 нм были получены измельчением массивов пористых нанонитей кремния. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что полученные КНЧ состоят из мелких нк-Si и пор. Методом КРС изучены процессы растворения нк-Si при их инкубации в фосфатном солевом буфере (PBS), 37°C и с клетками карцинома груди человека BT474. Показано, что при инкубации КНЧ в течении 1–24 часов в PBS в их спектрах КРС, по сравнению с начальным спектром, наблюдается низкочастотный сдвиг максимума, появление сигнала от аморфной фазы кремния, падение интенсивности, а затем и полное

исчезновения сигнала, что свидетельствует об уменьшении размеров, а затем и полном растворении нк-Si. При инкубации с клетками, наночастицы в первые 6 часов локализуются преимущественно на клеточной мембране. После 24 часов инкубации с клетками, КНЧ локализуются на периферии ядер клеток, при этом происходит низкочастотный сдвиг максимума сигнала КРС, появление аморфной кремниевой фазы, падение интенсивности сигнала, что указывает на биодеградацию нк-Si. Полученные результаты перспективны для разработки биодеградируемых систем доставки лекарств на основе пористых кремниевых наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90122, и РНФ № 19-72-10131. М.Б. Гонгальский благодарит грант президента РФ для молодых ученых (МК-3813.2019.2). Исследования У. А. Цуриковой были поддержаны грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина»

- [1] *Canham L., ed. Handbook of porous silicon: Second Edition. Springer International Publishing. Berlin, 2018.*
- [2] *Sailor M.J. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. John Wiley & Sons. New York, 2012.*
- [3] *Peng K.Q., Yan Y.J., Gao S.P., Zhu J. // Adv. Mater. 2002. 14, N 1. P. 1164.*
- [4] *Georgobiani V.A., Gonchar K.A., Zvereva E.A., Osminkina L.A. // Phys. Status Solidi A. 2018. 215, N 1. P. 1700565.*
- [5] *Osminkina L.A., Gongalsky M.B. Porous silicon suspensions and colloids // Handbook of Porous Silicon: Second Edition. Springer International Publishing. 2018. P. 227-245.*
- [6] *Erogbogbo F., Yong K.T., Roy I., Xu G., Prasad P.N., Swihart M.T. // ACS nano. 2008. 2, N 5. P. 873-878.*
- [7] *Tolstik E., Osminkina L.A., Akimov D., Gongalsky M.B., Kudryavtsev A.A., Timoshenko V.Y., Heintzmann R., Sivakov V., Popp J. // International journal of molecular sciences. 2016. 17, N 9. P. 1536.*
- [8] *Osminkina L.A., Tamarov K.P., Sviridov A.P., Galkin R.A., Gongalsky M.B., Solovyev V.V., Kudryavtsev A.A., Timoshenko V.Y. // Journal of biophotonics. 2012. 5, N 7. P. 529-535.*
- [9] *Osminkina L.A., Gongalsky M.B., Motuzuk A.V., Timoshenko V.Y., Kudryavtsev A.A. // Appl. Phys. B. 2011. 105, N 3. P. 665-668.*
- [10] *Osminkina L.A., Nikolaev A.L., Sviridov A.P., Andronova N.V., Tamarov K.P., Gongalsky M.B., Kudryavtsev A.A., Treshalina H.M., Timoshenko, V.Y. // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. 210. P. 169-175.*
- [11] *Tamarov K.P., Osminkina L.A., Zinovyev S.V., Maximova K.A., Kargina J.V., Gongalsky M.B., Ryabchikov Y., Al-Kattan A., Sviridov A.P., Sentis M. et al. // Sci. Rep. 2014. 4, N 1. P. 1-7.*
- [12] *Gongalsky M., Gvindzhiliia G., Tamarov K., Shalygina O., Pavlikov A., Solovyev, V., Kudryavtsev A., Vladimir S., Osminkina, L.A. // ACS omega. 2019. 4, N 6. P. 10662-10669.*
- [13] *Park J. H., Gu L., Von Maltzahn G., Ruoslahti E., Bhatia S. N., Sailor M. J. // Nature materials. 2009. 8, N 4. P. 331-336.*
- [14] *Maximchik P. V., Tamarov K., Sheval E. V., Tolstik E., Kirchberger-Tolstik T., Yang Z., Sivakov V., Zhivotovskiy B., Osminkina L.A. // ACS Biomaterials Science & Engineering. 2019. 5, N 11. P. 6063-6071.*
- [15] *Tolstik E., Osminkina L.A., Matthäus C., Burkhardt M., Tsurikov K.E., Natashina U.A., Timoshenko V.Y., Heintzmann R., Popp J., Sivakov V. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2016. 12, N 7. P. 1931-1940.*
- [16] *Гонгальский М.Б., Цурикова У.А., Гончар К.А., Гвинджилия Г.З., Осминкина Л.А. // Физика и техника полупроводников. 2021. № 1. С. 43.*
- [17] *Richter H., Wang Z.P., Ley L. // Solid State Communications. 1981. 39, N 5. P. 625-629.*
- [18] *Campbell I.H., Fauchet P.M. // Solid State Communications. 1986. 58, N 10 P. 739-741.*
- [19] *Bustarret E., Hachicha M.A., Brunel M. // Appl. Phys. Lett. 1988. 52, N 20. P. 1675-1677.*
- [20] *Compaan A., Lee M.C., Trott G.J. // Phys. Rev. B. 1985. 32, N 10. P. 6731.*
- [21] *Paillard V., Puech P., Laguna M.A., Carles R., Kohn B., Huisken F. // J. of Appl. Phys. 1999. 86, N 4. P. 1921-1924.*

- [22] *Zi J., Zhang K., Xie X.* // Phys, Rev, B. 1997. **55**, N 15. P. 9263.
- [23] *Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А.* // Физика твердого тела. 1997. **39**, N 8. P. 1348-1353.
- [24] *Bi X., Rexer B., Arteaga C.L., Guo M., Mahadevan-*
- Jansen A.* // Journal of biomedical optics. 2014. **19**, N 2. P. 025001.
- [25] *Hermelink A., Brauer A., Lasch P., Naumann D.* // Analyst. 2009. **134**, N 6. P. 1149-1153.

---

## Raman spectroscopy for monitoring the dissolution of silicon nanocrystals in model liquids and living cells

D. E. Maksutova<sup>1</sup>, U. A. Tsurikova<sup>1</sup>, M. B. Gongalsky<sup>1</sup>, Y. V. Evstratova<sup>1,2</sup>, A. A. Kudryavtsev<sup>1,3</sup>,  
L. A. Osminkina<sup>1,3,a</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics RAS*

*Pushchino, Moscow region 142290, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Biological Instrumentation RAS*

*Pushchino, Moscow region 142290, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>osminkina@physics.msu.ru*

Raman spectroscopy is an informative experimental technique for studying the properties of both solid-state and biological objects. In this work, the Raman scattering method was used to study the dissolution of silicon nanocrystals (nc-Si) during their incubation in phosphate buffered saline (PBS) at 37 °C, and with BT474 human breast carcinoma cells. Aqueous suspensions of silicon nanoparticles (SiNPs) with a diameter <90 nm were obtained by grinding arrays of porous silicon nanowires. The microphotographs of scanning and transmission electron microscopy show that nanowires and SiNPs consist of small nc-Si and pores. It was shown that incubation of nanoparticles in PBS and in cells results in a low-frequency shift of the maximum and broadening of the Stokes component of the Raman spectrum of SiNPs, the appearance of a signal from the amorphous silicon phase, a decrease in the intensity, and then complete disappearance of the signal, which indicates a decrease in the size, and then a complete dissolution of nc-Si. The results presented in this work are promising for the development of biodegradable drug delivery systems based on SiNPs.

PACS: 78.30.-j.

*Keywords:* silicon nanocrystals, Raman spectroscopy, porous silicon nanoparticles, dissolution, biodegradation.

*Received 18 November 2020.*

### Сведения об авторах

1. МаксUTOва Дарья ЕДИЛОВНА — студент; тел.: (495) 939-48-37, e-mail: maksutova.de16@physics.msu.ru.
2. УЛЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА ЦУРИКОВА — аспирант; тел.: (495) 939-48-37, e-mail: natashina78@yandex.ru.
3. ЯНА ВЛАДИМИРОВНА ЕВСТРАТОВА — аспирант ИТЭБ РАН; тел.: (496) 773-94-74, e-mail: yannaevstratova@gmail.com.
4. АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КУДРЯВЦЕВ — вед. науч. сотрудник ИТЭБ РАН; тел.: (496) 773-94-74, e-mail: centavr42@mail.ru.
5. МАКСИМ БРОНИСЛАВОВИЧ ГОНГАЛЬСКИЙ — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, тел.: (495) 939-48-37, e-mail: mgongalsky@gmail.com.
6. ЛЮБОВЬ АНДРЕЕВНА ОСМИНКИНА — канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-48-37, e-mail: osminkina@physics.msu.ru.