



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119251** (13) **U**
(51) МПК (2017.01)
C21D 1/09 (2006.01)
B23K 26/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

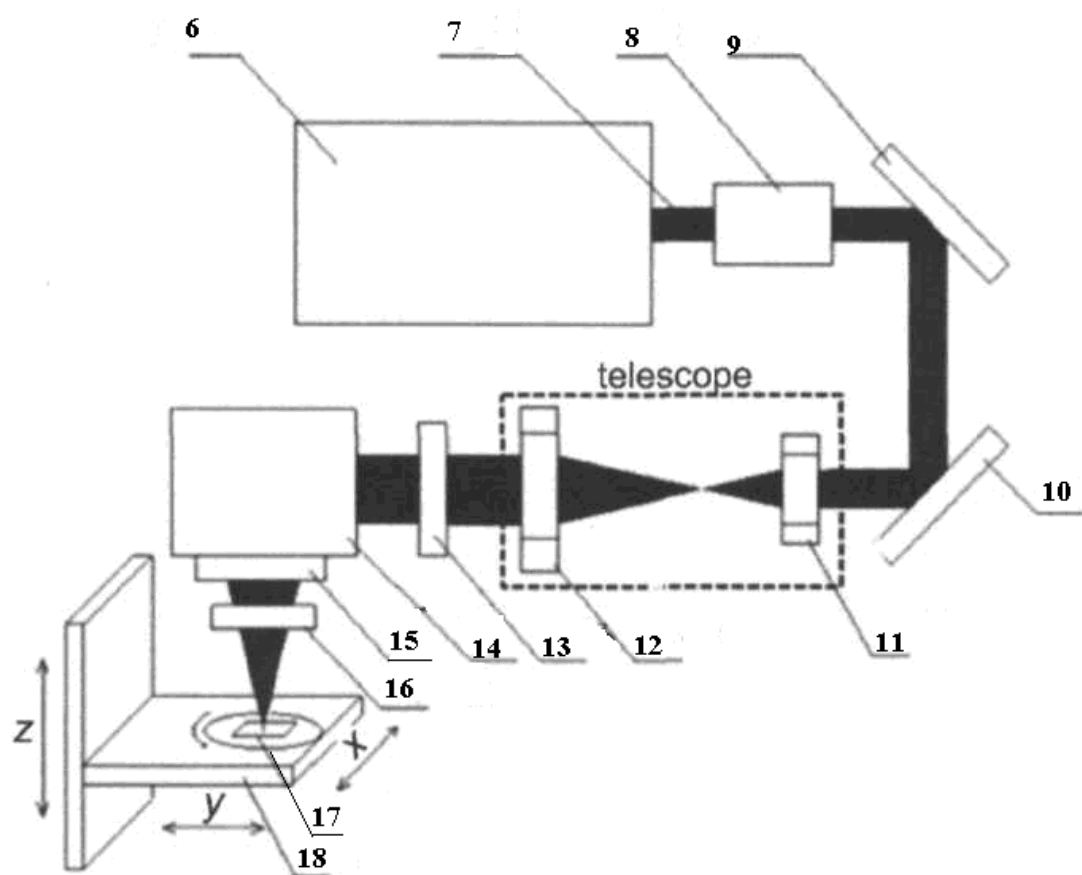
(21) Номер заявки: u 2016 10989	(72) Винахідник(и): Гніліцький Ярослав Миколайович (UA), Душейко Михайло Григорович (UA), Бородінова Тетяна Іванівна (UA), Мамикін Сергій Васильович (UA), Леонардо Ораці (UA), Максимчук Наталія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.11.2016	(73) Власник(и): Гніліцький Ярослав Миколайович, вул. Коперніка, 17, кв. 23, м. Київ, 04116 (UA), Душейко Михайло Григорович, вул. Предславінська, 12, кв. 178, м. Київ, 03150 (UA), Бородінова Тетяна Іванівна, вул. Доброхотова, 20/19, кв. 41, м. Київ, 03142 (UA), Мамикін Сергій Васильович, вул. Донецька, 5, кв. 31, м. Київ, 03151 (UA), Леонардо Ораці, вул. Предславінська, 12, кв. 178, м. Київ, 03150 (UA), Максимчук Наталія Володимирівна, пр-т Маяковського, 1, кв. 68, м. Київ, 02225 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.09.2017	(74) Представник: Рогуля Ольга Петрівна, реєстр. №233
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2017, Бюл.№ 18	

(54) ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННА РЕЗОНАНСНА ПЛАТФОРМА ДЛЯ СЕНСОРІВ/БІОСЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОРЕГУЛЯРНИХ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР У ВИГЛЯДІ ДИФРАКЦІЙНОЇ ҐРАТКИ НА ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКА

(57) Реферат:

Плазмон-поляритонна резонансна платформа для сенсорів/біосенсорів на основі високорегулярних періодичних структур у вигляді дифракційної ґратки на поверхні напівпровідника, у якій, на поверхні напівпровідника з потенційним бар'єром (гетероперехід, р-п/п-р перехід, бар'єр Шотткі, МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) променем лазера з надшвидким скануванням сформовано високорегулярні лазерно-індуковані поверхневі періодичні структури (ЛІППС), на гребенях яких зберігається потенційний бар'єр, де синтезується/наноситься шар плазмон-чутливого металу у вигляді наночастинок певного розміру і форми або плівки.

UA 119251 U



Фиг. 3

Корисна модель належить до області розробки твердотільних сенсорних матриць, принцип дії яких базується на збудженні поверхневих плазмон-поляритонних хвиль (ПППХ), які дуже чутливі до змін у приповерхневому шарі сенсорного елемента і можуть бути зареєстровані високоточними методами спектроскопії та використані при виготовленні різноманітного типу

сенсорів/біосенсорів для моніторингу якості продуктів харчової, фармацевтичної промисловості, стану навколишнього середовища, у медичній діагностиці, а також пристроїв у мікро- та оптоелектроніці, фотоніці та фотовольтації.

Фізика роботи плазмон-поляритонної резонансної платформи для сенсорів/біосенсорів полягає у збудженні PPPX, локальних поверхневих плазмонних збуджень на межі поділу двох середовищ, одне з яких обов'язково є поверхнево-активним, тобто має від'ємну діелектричну проникність у деякому діапазоні частот [1, 2], зазвичай це такі метали як срібло і золото. Необхідною умовою збудження PPPX є виконання закону збереження імпульсу, що задовольняється наявністю періодично-профільованої поверхні - дифракційної ґратки (ДГ) - напівпровідникової підкладки, на яку нанесено шар плазмон-несучого металу (Ag, Au), поверхня якого повторює її профіль. При збудженні PPPX, напруженість електромагнітного поля резонансно підсилюється на границі поділу та швидко загасає в обидва боки від неї, частково проникаючи у фотоактивну область напівпровідника (область потенційного бар'єру), генеруючи там електронно-діркові пари, що розділяються в електричному полі бар'єра і, таким чином, створюють фотострум. Умови розповсюдження PPPX визначаються оптичними властивостями контактуючих шарів та є чутливими до їх незначних змін. Таким чином, явище резонансного збудження PPPX є потужним інструментом сенсорики, що широко використовується в оптохімічних сенсорах та поляритонних фотодетекторах [3-5].

Відомий поляризаційно-чутливий плазмон-поляритонний фотодетектор на основі бар'єра Шотткі [6], принцип дії якого базується на резонансному збудженні PPPX, перетворенні енергії падаючого світла в енергію PPPX, що локалізується на границі поділу метал/повітря, проникає в область просторового заряду напівпровідника (НП) і викликає генерацію фотоструму.

Періодично-профільований рельєф - ДГ - на межі поділу метал/повітря виконано у вигляді багатшарової структури, що складається із плоскої напівпровідникової (GaAs) підкладки та металевої дифракційної ґратки, сформованої нанодротоми халькогенідного НП та плівкою золота, що має антикорельований рельєф, де профілі інтерфейсів метал/НП та метал/повітря мають різну форму, а її товщина є періодичною функцією планарної координати з періодом, що дорівнює періоду дифракційної ґратки. Для визначення парів етанолу у газових сумішах на сенсорну поверхню фотодетектора методом Ленгмюра-Блоджетт при кімнатній температурі нанесено селективно-чутливу плівку резорцинолкаліксарену [4]. Зміни товщини і показника заломлення плівки, які визначаються кількістю абсорбованих на поверхні і в об'ємі молекул етанолу, реєструються вимірюванням інтенсивності фотоструму у робочій точці на половині схилу резонансного піка.

До переваг даного пристрою можна віднести об'єднання в одному елементі як збудження PPPX, так і реєстрацію вихідного електричного сигналу, до недоліків - використання інтерференційної літографії, хімічного травлення та вакуумного напилення.

Відомий біодатчик [7] для визначення немодифікованих ДНК створено на скляній платформі з періодичною ґраткою із золота, яка виготовлена шляхом виконання послідовних операцій, таких як нанесення на поверхню скла фоторезисту, опромінення його через маску світлом, напилення шару хрому ($h \sim 1$ нм), потім золота ($h \sim 45$ нм), витримки упродовж 3-х діб в ацетоні, подальшої ультразвукової обробки у суміші ацетону та метанолу, промивки у високоомній воді, висушування в атмосфері азоту та модифікації поверхні решітки золота меркаптоундециламіном. Для підвищення чутливості датчика на поверхню створеної ґратки нанесено модифіковані сферичні НЧ золота діаметром ~ 13 нм, адсорбційний шар яких зв'язує немодифіковані ДНК із розчину. Принцип роботи датчика базується на збудженні та реєстрації PPPX та ППР.

До переваг даного пристрою можна віднести застосування сферичних НЧ золота для підвищення чутливості сенсора, до недоліків - використання фотолітографії та вакуумного напилення.

Найбільш близьким аналогом по технічній суті до запропонованої корисної моделі, є платформа поляризаційно-чутливого плазмон-поляритонного фотодетектора для визначення у газових сумішах домішок етанолу [8]. Ця платформа виготовлена у вигляді періодично-профільованої напівпровідникової (GaAs) структури з напиленою металевою (Au) плівкою, що утворює бар'єр Шотткі (Au/НП). Дія детектора базується на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). При падінні на робочу поверхню фотодетектора р-поляризованого світла (ТМ-хвиля) з довжиною хвилі λ та кутом падіння θ , у плівці золота збуджуються поверхневі

плазмонні поляритони, електромагнітне поле яких проникає крізь шар металу у НП і генерує електронно-діркові пари, які, розділяючись електричним полем бар'єра Шотткі, викликають фотострум, що реєструється на виході. На кривій залежності фотоструму від кута падіння променя світла спостерігається резонансний максимум, який пов'язаний із ППП, що виникає на межі поділу плівка-метал, і його положення чітко визначається товщиною і показником заломлення селективно-чутливої плівки, нанесеної на поверхню золота. Зміну цих параметрів при потраплянні молекул аналіту на поверхню плівки фіксує фотодетектор.

До переваг представленого у найближчому аналозі пристрою можна віднести виготовлення чутливого елемента плазмон-поляритонного фотодетектора у вигляді мікропрофільованої межі поділу метал/НП типу ДГ та застосування як напівпровідникової матриці прямозонного НП GaAs із більшим коефіцієнтом поглинання, ніж у кремнію, що підвищує ефективність перетворення ППП у фотострум.

До недоліків описаного приладу можна віднести застосування складного і тривалого у часі фотоіндукованого інтерференційного хімічного травлення НП для виготовлення ДГ на його поверхні та високовакуумного обладнання для наплення суцільної плівки плазмон-несучого металу на мікропрофільовану поверхню НП. Анізотропне травлення збільшує шорсткість поверхні, що призводить до згасання ППП і погіршення резонансу. Окрім того на формування ДГ певної глибини, що визначає інтенсивність ППП, має вплив легування НП, його кристалографічна орієнтація, температура травників, що ускладнює відтворюваність процесу.

Таким чином, аналіз методів створення існуючих плазмон-поляритонних резонансних матриць на основі дифракційних ґраток на напівпровідникових підкладках з потенційним бар'єром для сенсорних пристроїв показав необхідність застосування фотохімічного травлення або фотолітографічних методів для виготовлення періодичних профільованих структур на поверхні НП, використання вакуумної техніки для наплення плазмон-несучого матеріалу, що вимагає значних енергетичних і часових затрат на їх одержання та погіршує конкурентоспроможність сенсора, створеного на такій основі.

В основу корисної моделі поставлено задачу, що полягає у створенні високочутливої плазмон-поляритонної резонансної платформи для сенсорів/біосенсорів на основі високорегулярних періодичних структур на поверхні НП, сформованих надшвидким скануванням променя лазера, і цілком або по гребенях, вкритих шаром плазмон-активного металу. Виготовлення такої платформи не потребує фотохімічного травлення поверхні НП, застосування інтерференційної літографії, наплення у вакуумній камері (при нанесенні плазмон-несучого матеріалу на гребні) і дозволяє при невеликих матеріальних, енергетичних, часових затратах обробляти великі площі поверхні НП, та при простоті конструкції і малих габаритах об'єднати в одному елементі як збудження ППП, так і реєстрацію вихідного сигналу.

Поставлена задача вирішується тим, що плазмон-поляритонна резонансна платформа для сенсорів/біосенсорів на основі високорегулярних періодичних структур у вигляді дифракційної ґратки на поверхні напівпровідника, згідно з корисною моделлю, на поверхні напівпровідника з потенційним бар'єром (гетероперехід, р-n/n-p перехід, бар'єр Шотткі, МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) променем лазера з надшвидким скануванням зформовано високорегулярні лазерно-індуковані поверхневі періодичні структури (ЛІППС), на гребнях яких зберігається потенційний бар'єр, де синтезується/наноситься шар плазмон-активного металу у вигляді наночастинок (НЧ) певного розміру і форми або плівки.

Чутливий елемент плазмон-поляритонної резонансної платформи для сенсорів/біосенсорів, що запропоновано, є фотоприймачем на основі багатшарової структури, яка складається з НП із потенційним бар'єром (гетероперехід, р-n/n-p перехід, бар'єр Шотткі, МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) з мікропрофільованою поверхнею типу ДГ (Фіг. 1), на яку нанесено плазмон-несучий шар металу у вигляді наночастинок (Au, Ag) або суцільної плівки (Au, Ag). При опроміненні приладу світлом р-поляризації (ТМ- хвиля) із довжиною хвилі λ та кутом падіння θ , що забезпечують виконання закону збереження імпульсу, на межі поділу метал/повітря збуджуються ППП. Їх електромагнітне поле, експоненційно спадаючи, розповсюджується крізь товщу металу і досягає області просторового заряду потенційного бар'єра НП, де генерує електронно-діркові пари, що розділяються електричним полем потенційного бар'єру, і викликає фотострум. На кутовій та спектральній залежності фотоструму спостерігається резонансний максимум (Фіг. 2), пов'язаний із збудженням ППП на межі поділу метал/повітря. При фіксованій довжині хвилі (або куті падіння світла), кутове (або спектральне) положення резонансу фотоструму чітко визначається станом металевої поверхні і її приповерхневим оточенням, чим досягається висока чутливість фотоструму до будь-яких їх змін. Таким чином, робота приладу полягає у знаходженні кута (довжини хвилі), при якому збуджується ППП і досягається

максимум фотоструму. Шляхом нанесення селективно-чутливої плівки на активну поверхню платформи може бути створений сенсор для конкретного типу речовини, що визначається.

Слід зазначити, що плазмон-несучий шар металу (Au, Ag), виготовлений із НЧ, має більшу поверхню контакту метал/аналіт у порівнянні із поверхнею суцільної металевої плівки, що збільшує вплив поверхні на ПППХ, а значить підвищує чутливість сенсора, створеного на базі платформи, що пропонується.

Методику вимірів можна організувати і іншим, спрощеним способом, зафіксувавши робочу точку на половині схилу піка фотоструму. Тоді невелика зміна в куті падіння, довжині хвилі, поляризації світла або зміна в оптичних параметрах оточуючого метал середовища приведе до великої зміни фотоструму. Така зміна буде тим більшою, чим вище і гостріше пік ПППХ резонансу, що характеризується параметром поляризаційної чутливості (I_p/I_s) - відношенням фотоструму, збудженого світлом р-поляризації до фотоструму в s-поляризації (ТЕ- хвиля).

Фіг. 1 - демонструє схематичне зображення перерізу чутливого елемента плазмон-поляритонної резонансної платформи для сенсорів/біосенсорів у вигляді дифракційної ґратки: а) вихідна пластина НП зі сформованим потенційним бар'єром, б) пластина НП із потенційним бар'єром та сформованими ЛІППС, в) готова плазмон-поляритонна резонансна платформа; де 1 - р(n) база; 2 - $r^+(n^+)$ область НП в залежності від типу провідності; 3-п(р) емітер НП; 4 - омічна контактна металева (Al, V-Cu-Ni) плівка; 5 - плазмон-несуча суцільна плівка або з НЧ (Au, Ag).

На Фіг. 2а - наведено спектральну залежність фотоструму при нормальному падінні світла р- (крива 1) та s- (крива 2) поляризації від платформи з нанесеною суцільною плазмон-несучою плівкою золота товщиною 45 нм.

Фіг. 2б - демонструє кутову залежність фотоструму на довжині хвилі 633 нм р-(крива 1) та s-(крива 2) поляризованого світла від платформи з нанесеною суцільною плівкою Au товщиною 45 нм.

Формування високорегулярних ЛІППС, на гребнях яких зберігається потенційний бар'єр, забезпечується використанням фемтосекундного лазера з довжиною хвилі $\lambda=1030$ нм з оптимально підібраними параметрами: тривалість імпульсу - 50-300 фс, частота повторювання - 300-2000 кГц, щільність лазерної енергії (флюєнс) - 1-2 Дж/см², швидкість сканування 500-5000 мм/с. Висока продуктивність процесу сканування забезпечується поєднанням гальваносканера і 3-и координатного рухомого столу, що поступально рухається відносно гальваносканера.

Для утворення ЛІПСС з високою регулярністю періодичних структур була виготовлена наступна експериментальна установка (Фіг. 3).

Система складається з надшвидкої лазерної системи 6 з тривалістю імпульсу <1 пс і високою частотою повторення лазерних імпульсів. Енергія імпульсу вибирається для подолання порогу абляції матеріалу, що піддається обробці. Пучок 7 рухається на поверхні за допомогою гальванометричної головки 14, що забезпечена короткофокусною відстанню об'єктива 15. Лазерний пучок 7 розширюється за допомогою телескопа, що складається з лінз 11 і 12. В оптичний шлях також входять поворотні дзеркала 9 та 10 і атенюатор 8 для вимірювання середньої потужності лазерного пучка 7.

Обертання напівхвильової пластинки 13 відносно поляризатора 16 дозволяє визначити напрямок лазерно-індукованих структур.

Лазерний промінь фокусується на поверхні кремнію 17 і при цьому сканування певною мірою пов'язане з фокусною відстанню, з тим, щоб відхиленням променя можна було знехтувати. Значно більші площі були отримані шляхом переміщення зразка за допомогою моторизованого стола 18 під гальваносканером 14.

Пропонована установка з використанням лінійно поляризованого світла дозволяє отримувати високорегулярні структури на кремнії з періодичністю нижче довжини хвилі лазерного променя.

Для надшвидкої генерації високорегулярних періодичних поверхневих структур одночасно повинні виконуватись три умови. По-перше, розмір освітленої області повинен бути меншим порівняно з трьома характерними довжинами затримки поверхневих електромагнітних хвиль (ПЕХ). У цьому випадку вільні електрони, які приводяться в рух саме ПЕХ, осцилюючи когерентно по всій освітленій області, забезпечують високоперіодичне поглинання лазерної енергії в освітленій області уздовж вектора поляризації світла. По-друге, для термалізації НП тривалість лазерного імпульсу повинна бути меншою за час, необхідний для ефективного руху вільних електронів під дією імпульсного лазерного променя. По-третє, висока щільність енергії лазера, що наноситься на освітлену область, забезпечує велику амплітуду поглинання і закінчується режимом сильної абляції, яка рухається із поліпшенням механічної напруги в радіальному напрямку вже на одиночних лазерних імпульсах. Це дозволяє уникнути утворення надлишкової кількості матеріалу на поверхні напівпровідника після видалення розплаву. Сильна

абляція з наступним швидким затвердінням залишкового розплаву зберігає регулярний періодичний профіль поглинання на поверхні НП і сприяє утворенню високорегулярних періодичних поверхневих структур. Виконання усіх вимог забезпечує формування високорегулярних ЛІППС у вигляді дифракційної ґратки на поверхні напівпровідника з періодом -900 нм та глибиною - 100-300 нм.

Пластины НП з ЛІППС проходили хімічну обробку за стандартною RCA методикою [9]. Для нанесення плазмон-несучого шару металу на поверхню ЛІППС оброблені пластины НП занурювали у ростовий розчин (для вирощування НЧ на гребнях високорегулярних структур) або в суспензію заздалегідь синтезованих НЧ заданого розміру і форми та витримували протягом часу, що необхідний для формування шару заданої товщини, яку регулювали співвідношенням вихідних реагуючих речовин у ростовому розчині та часом синтезу НЧ або концентрацією частинок у суспензії та часом їх контакту із напівпровідниковою матрицею. Суспензії НЧ золота різної форми та розміру для їх нанесення на поверхню наноструктурованого НП готували за відомими методиками [10-14]. Поверхневий заряд НЧ металу регулювали поверхнево-активними речовинами (ПАР), які використовували для стабілізації НЧ під час синтезу (наприклад, НЧ золота з від'ємним зарядом одержували при застосуванні цитрату натрію, позитивно заряджені НЧ - при додаванні цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ)). Напівпрозору плівку благородного металу (Au, Ag) товщиною 30-60 нм наносили на поверхню НП, оброблену методом ЛІППС, в установці вакуумного напылення. Ця плівка металу, окрім збудження ПППХ, була одночасно одним із електродів для вимірювання фотоструму. Другий омичний контакт на тильній стороні структури створювався методом магнетронного розпилення (МР) чи електронно-променевого напылення (ЕПН) плівки алюмінію товщиною -1,5 мкм. У випадку застосування пайки контакту до тильної сторони платформи металізацію поверхні здійснювали методом МР чи ЕПН плівки у вигляді структури (Ti, V)-Cu-Ni загальною товщиною -1,5 мкм.

Використання кремнію при виготовленні платформи плазмон-поляритонного фотодетектора дозволяє скористатися усіма перевагами розвиненої кремнієвої мікроелектроніки та їх сумісністю із стандартними технологічними процесами, а також уможливорює розміщення на одному кристалі, окрім фотодетектора, ще і первинних схем підсилення та обробки сигналу, реалізуючи принцип "все на одному кристалі".

Приклади конкретного виконання.

Приклад 2.

Формування ЛІППС на поверхні кремнію з р-п переходом, створеним на поверхні Si способом, детально описаним у прикладі 1, проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм, тривалість імпульсу становила 213 фс, частота повторювання - 600 кГц, флюєнс - 1,53 Дж/см². Період утвореної решітки становив 898 нм, глибина - 157 нм. Пластины Si із ЛІППС були очищені за RCA методикою [9]. Створення плазмон-несучого шару золота на поверхні ЛІППС проводили в результаті синтезу нанокристалів золота по методу [11] у водному розчині H₂AuCl₄ (C_{Au}=200 мг/дм³) та екзополісахаридів (ЕПС) мікробактерії *Chlorella vulgaris* (C_{ЕПС}=25 мг/дм³) за температури 40 °С та освітленні 1000 люкс. Фіг. 5 демонструє СЕМ-фото такої матриці, де на поверхні Si із ЛІППС видно сформовані плоскі кристали золота трикутної і гексагональної форми та сферичні частинки.

Приклад 3.

Формування ЛІППС на поверхні кремнію з р-п переходом, створеним на поверхні Si способом, детально описаним у прикладі 1, проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм, тривалість імпульсу становила 213 фс, частота повторювання - 600 кГц, флюєнс - 1,53 Дж/см². Період решітки ЛІППС - 873 нм, глибина - 224 нм. Пластины Si із ЛІППС були очищені за RCA методикою [9]. Плазмон-несучий шар Au на поверхні ЛІППС створювали в результаті синтезу НЧ Au анізотропної форми у суміші етиленгліколю і етилового спирту (3:1) при концентрації 0,25 мМ H₂AuCl₄ і 0,045М полівінілпіролідону, який відіграє роль стабілізатора НЧ і фактора, що задає їх форму, за температури 80 °С [12]. Відновником іонів золота при даній температурі є етиловий спирт.

Приклад 4.

Формування ЛІППС на поверхні кремнію з р-п переходом, створеним на поверхні Si способом, детально описаним у прикладі 1, проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм, тривалість імпульсу становила 213 фс, частота повторювання - 600 кГц, флюєнс - 1,53 Дж/см². Період решітки ЛІППС - 800 нм, глибина - 230 нм. Пластины Si із ЛІППС були очищені за RCA методикою [9]. Плазмон-несучий шар Au на поверхні ЛІППС був сформований позитивно зарядженими НЧ Au анізотропної форми, попередньо синтезованими згідно з методикою [13]. НЧ Au концентрували центрифугуванням вихідної суспензії (центрифуга ОПН-8, 5000 об./хв., 15

хв.), осад ресуспендували у дистилляті, пластини Si із ЛІППС занурювали у отриману суспензію і витримували 10 хв. при освітленні зразків. Під дією світла на гребнях ЛІППС із р-п переходом утворюється надлишок від'ємного заряду, що спричинює притягання позитивно заряджених НЧ золота, які формують плазмон-несучий шар металу. ТЕМ-фото анізотропних НЧ золота, стабілізованих ЦТАБ, представлено на Фіг. 6а.

Приклад 5.

Для створення n+-n-p структури попередньо очищені за RCA методикою [9] односторонньо поліровані пластини кремнію (100) чи (111) орієнтації n-типу (КЕФ, леговані фосфором) провідністю $0.5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ були термічно окислені в дифузійній печі при температурі $950-1150^\circ \text{C}$ послідовно у сухому, вологому та сухому кисні. Товщина вирощеного окислу становила $\sim 500 \text{ нм}$. Методом одностороннього хімічного травлення був знятий окисел з тильної (неполірованої) сторони пластини. Для створення ізотипного тильного переходу, що забезпечує низьку швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду, пониження зворотних струмів n-p переходу та омичність тильного контакту проводили дифузію фосфору з рідкого джерела (PCl_3 чи POCl_3) в тильну сторону на глибину $3 \div 5 \text{ мкм}$ з поверхневим опором $5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Після цього в 5% HF стравлювали оксид кремнію та ФСС з пластини Si і повторно вирощували термічний оксид товщиною $\sim 0.5 \text{ мкм}$. Методом одностороннього хімічного травлення знімали окисел з лицьової (полірованої) сторони пластини Si і проводили дифузію бору з твердого (BN) чи рідкого (BBr_3) джерела у лицьову сторону (таким чином, власне, був створений n-p перехід) глибиною $0.05 \div 0.1 \text{ мкм}$ з поверхневим опором $75 \div 100 \text{ Ом} / \square$.

Формування ЛІППС на поверхні кремнію з n-p переходом проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм , тривалість імпульсу становила 213 фс , частота повторювання - 600 кГц , флюенс - $1,53 \text{ Дж/см}^2$. Період решітки ЛІППС - 800 нм , глибина - 235 нм . Пластини Si із ЛІППС очищені за RCA методикою [9]. Шар Au на поверхні ЛІППС формували негативно зарядженими НЧ Au сферичної форми, попередньо синтезованими цитратним методом [10]. НЧ Au концентрували центрифугуванням вихідної суспензії (центрифуга ОПН-8, 5000 об/хв. , 10 хв.), осад ресуспендували у дистилляті, пластини Si із ЛІППС занурювали в отриману суспензію і витримували 10 хв. при освітленні зразків. Під дією світла на гребнях ЛІППС із n-p переходом створюється надлишок позитивного заряду, утвореного дірками НП, що спричинює притягання від'ємно заряджених НЧ золота, стабілізованих цитрат-іоном, які і формують плазмон-несучий шар металу. ТЕМ-фото НЧ золота представлено на Фіг. 6б.

Приклад 6.

Формування ЛІППС на поверхні кремнію з n-p переходом, створеним на поверхні Si способом, детально описаним у прикладі 5, проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм , тривалість імпульсу становила 213 фс , частота повторювання - 600 кГц , флюенс - $1,53 \text{ Дж/см}^2$. Період решітки ЛІППС - 810 нм , глибина - 240 нм . Пластини Si із ЛІППС очищені за RCA методикою [9]. Плазмон-несучий шар срібла на поверхні ЛІППС формували негативно зарядженими НЧ Ag анізотропної форми, які були попередньо синтезовані за [14]. НЧ Ag концентрували центрифугуванням вихідної суспензії (центрифуга ОПН-8, 7000 об/хв. , 30 хв.), осад ресуспендували у дистилляті, пластини Si із ЛІППС занурювали в отриману суспензію і витримували 15 хв. при освітленні зразків. Під дією світла на гребнях ЛІППС із n-p переходом створюється надлишок позитивного заряду, утвореного дірками НП. Від'ємно заряджені анізотропні НЧ срібла, стабілізовані полівінілпіролідом, які формують плазмон-несучий шар металу, осаджуються на гребнях ЛІППС. ТЕМ-фото НЧ срібла представлено на Фіг. 6в.

Приклад 7.

Формування ЛІППС на поверхні односторонньо полірованої пластини кремнію (100) чи (111) орієнтації р-типу (КДБ, леговані бором) провідністю $0.5 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ проводили лазером з довжиною хвилі 1030 нм , тривалість імпульсу становила 213 фс , частота повторювання - 600 кГц , флюенс - $1,53 \text{ Дж/см}^2$. Період решітки ЛІППС - 820 нм , глибина - 244 нм . На поверхні Si із ЛІППС р+-р-n структуру формували способом, детально описаним у прикладі 1. Плазмон-чутливу напівпрозору плівку золота товщиною 45 нм наносили в установці вакуумного напилення на Si підкладку із ЛІППС з р+-р-n структурою. Ця плівка Au, окрім збудження ПППХ, виконує функцію одного із електродів для вимірювання фотоструму. Другий омичний контакт на зворотній стороні Si пластини був сформований магнетронним розпиленням плівки алюмінію товщиною $\sim 1,5 \text{ мкм}$. При опроміненні такої платформи поляризованим світлом з $\lambda = 633 \text{ нм}$ отримано резонансні спектральні залежності фотоструму (Фіг. 2а), з піком на довжині хвилі 900 нм для світла р-поляризації (крива 1), що відповідає збудженню ПППХ. Такий резонанс відсутній для світла s-поляризації (Фіг. 2а, крива 2). Фіг. 2б демонструє резонансну кутову залежність фотоструму на довжині хвилі 633 нм світла р-поляризації.

Фіг. 1 - Схематичне зображення перерізу чутливого елемента плазмон-поляритонної резонансної платформи для сенсорів/біосенсорів у вигляді дифракційної ґратки: а) вихідна пластина НП із сформованим потенційним бар'єром, б) пластина НП із потенційним бар'єром та сформованими ЛІППС, в) готова плазмон-поляритонна резонансна платформа; де 1 - $p(n)$ база; 2 - $p^+(n^+)$ область НП в залежності від типу провідності; 3- $n(p)$ емітер НП; 4 - омична контактна металева (Al, V-Cu-Ni) плівка; 5 - плазмон-несуча плівка - суцільна або з НЧ (Au, Ag).

Фіг. 2а - Спектральна залежність фотоструму при нормальному падінні світла р- (крива 1) та s- (крива 2) поляризації від платформи з нанесеною суцільною плазмон-несучою плівкою золота товщиною 45 нм.

Фіг. 2б - Кутова залежність фотоструму на довжині хвилі 633 нм р- (крива 1) та s- (крива 2) поляризованого світла від платформи з нанесеною суцільною плівкою Au товщиною 45 нм.

Фіг. 3 - Схема роботи установки для формування ЛІППС на поверхні напівпровідника.

Фіг. 4 - а) СЕМ-фото матриці Si із НЧ Au на гребенях ЛІППС; спектрально-кутові залежності відбивання світла р- (б) та s- (в) поляризації відповідно від зразка з періодом 865 нм, на які накладено дисперсійні залежності поверхневих плазмон-поляритонних мод на межі повітря/НЧ золота (1, 2, 3, 1', 2', 3'), золото/підкладка (1s, 1s', 2s, 2s', 3s, 3s') для $m=+1$ (1, 1s), $m=+2$ (2, 2s), $m=+3$ (3, 3s), $m=-1$ (1', 1s'), $m=-2$ (2', 2s') та $m=-3$ (3', 3s') порядків дифракції світла.

Фіг. 5 - СЕМ-фото поверхні Si із ЛІППС, на поверхні яких вирощені НЧ та плоскі нанокристали золота, при різному збільшенні: а) $\times 10000$; б) $\times 100000$.

Фіг. 6 - ТЕМ-фото НЧ золота, стабілізованих ЦТАБ (а), цитрат-іоном (б) та анізотропних НЧ срібла, стабілізованих полівінілпіролідом (в).

Джерела інформації:

1. Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках - Киев: Наукова Думка, 1989. - 375 с.

2. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под. ред. В.М. Аграновича и Д.Л. Миллса. - М: Наука, 1985. - 525 с.

3. Патент України: 63781, МПК G01N21/55. Пристрій для експресного аналізу біомолекулярних середовищ на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу / Ширшов Ю.М., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Костюкевич К.В., Ушенін Ю.В.; Заявл. 24.06.2003; Опубл. 15.01.2004; Бюл. № 1.

4. J. Ctyroky, J. Dostalek, J. Homola: Means for Multichannel Detection in Optical Sensors with Surface Plasmons, registered at Czech Patent and Trademark Office in 11/22/2000, PV-2000-4320.

5. N.L. Dmitruk, O. I. Mayeva, S. V. Mamykin, O. B. Yastrubchak, M. Klopfeisch // Characterization and application of multilayer diffraction gratings as optochemical sensors, Sensors and Actuators, A: Physical, 88 N1 (2001) p. 52-57.

6. Дмитрук М.Л., Мамикін С.В., Соснова М.В., Коровін О.В., Минько В.І., Казанцева З.І. Поляризаційно-чутливий плазмон-поляритонний фотодетектор на основі бар'єра Шотткі. Патент на винахід № 103379, Україна. Опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.

7. Wark A.W., Lee H. J., Qavi A. J., Corn R. M. Nanoparticle-Enhanced Diffraction Gratings for Ultrasensitive Surface Plasmon Biosensing // Anal. Chem. 2007, 79, 6697-6701.

8. Пат. 39869 Україна. МПК (2009) G01N21/55 Плазмон-поляритонний фотодетектор для визначення концентрації домішок етанолу в газових сумішах / М.Л. Дмитрук, О.І. Маєва, С.В. Мамикін, М.В. Соснова, В.І. Минько, З.І. Казанцева; Заявл. 19.11.08; Опубл. 10.03.09, Бюл. № 5.

9. Kern W., Puotinen D., RCA Rev., 31, 187 (1970); Kern W. The evolution of silicon wafer cleaning technology // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 6. P. 1887-1890.

10. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. Discuss. Faraday Soc 11, 55-75.

11. Естрела-Льопис В.Р., Юркова І.М., Бородінова Т.І. Спосіб одержання монокристалів благородного металу або його солі нано- і/або мікророзмірів. Патент на винахід UA № 80781. Бюл. № 17, 25.10.2007.

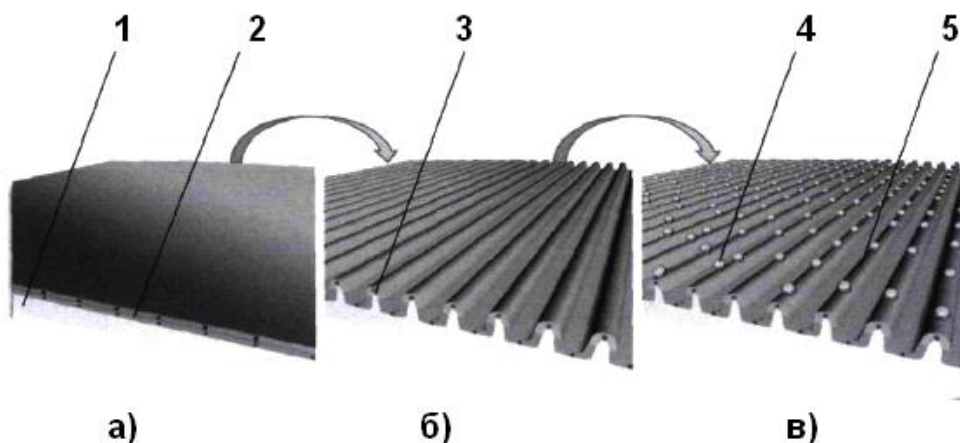
12. Бородінова Т.І., Естрела-Льопис В.Р. Спосіб одержання монокристалів золота нано- і/або мікророзмірів. Патент № 74344 (на корисну модель) Україна, МПК (2012.01) C30B 7/00, C30B 29/64 (2006.01), B82B 3/00. - № u201204225; заявл. 05.04.2012; опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20.

13. Hong S., Acapulco Jr. J. A. I., Jang H.-J., Kulkarni A. S., Park S. Kinetically Controlled Growth of Gold Nanoplates and Nanorods via a One-Step Seed-Mediated Method // Bull. Korean Chem. Soc. - 2014, Vol. 35, No. 6 1737.

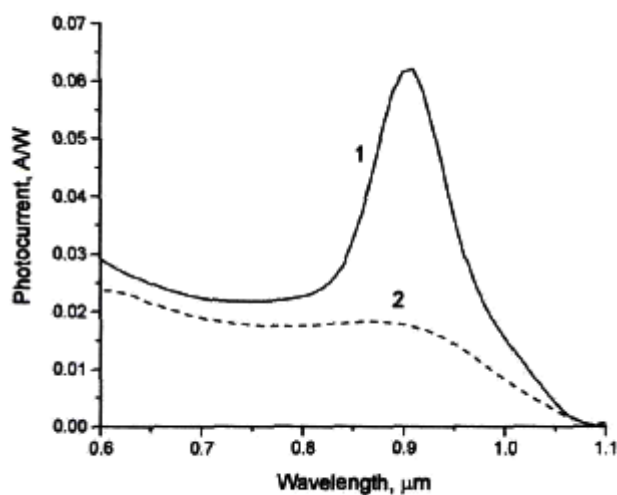
14. Junior A. M., Moises de Oliveira H. P., Gehlen M. H. Preparation of silver nanoprisms using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a colloid-stabilizing agent and the effect of silver nanoparticles on the photophysical properties of cationic dyes // Photochem. Photobiol. Sci., 2003, 2, 921-925.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

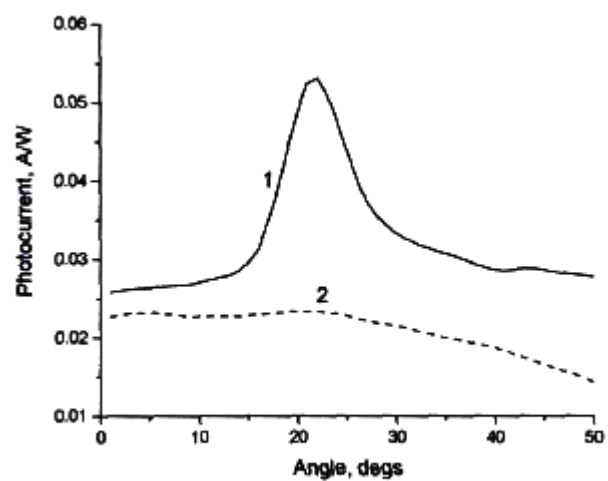
5 Плазмон-поляритонна резонансна платформа для сенсорів/біосенсорів на основі
високорегулярних періодичних структур у вигляді дифракційної ґратки на поверхні
напівпровідника, яка **відрізняється** тим, що на поверхні напівпровідника з потенційним
бар'єром (гетероперехід, р-n/n-p перехід, бар'єр Шотткі, МДН (метал-діелектрик-напівпровідник)
променем лазера з надшвидким скануванням сформовано високорегулярні лазерно-індуковані
10 поверхневі періодичні структури (ЛІППС), на гребенях яких зберігається потенційний бар'єр, де
синтезовано/нанесено шар плазмон-чутливого металу у вигляді наночастинок певного розміру і
форми або плівки.



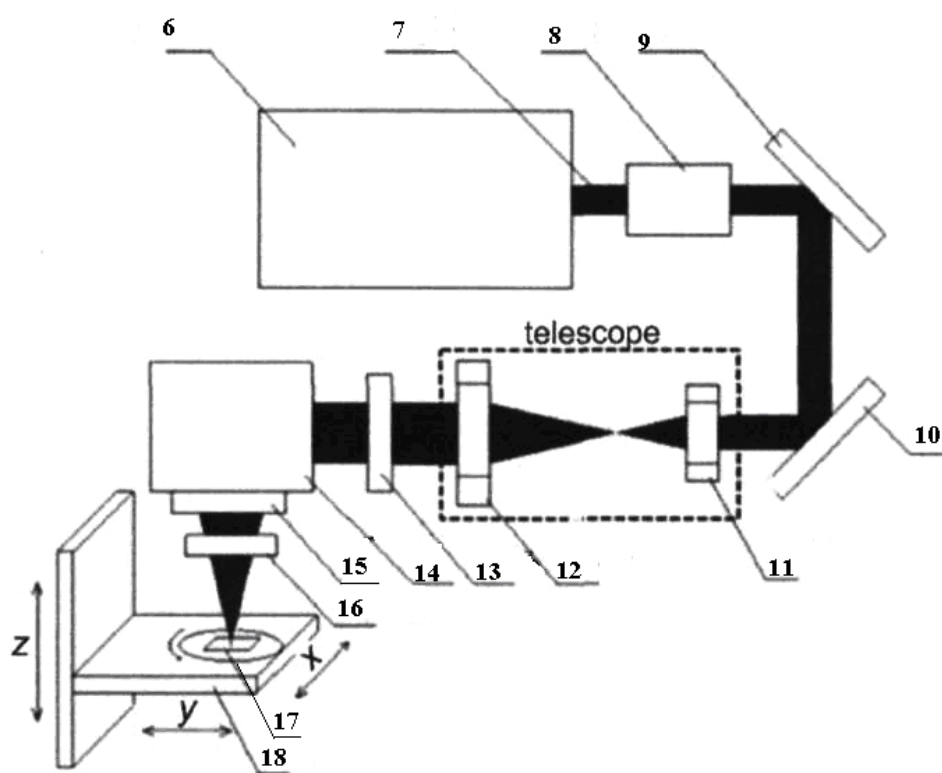
Фіг. 1



Фіг. 2a



Фиг. 2б



Фиг. 3

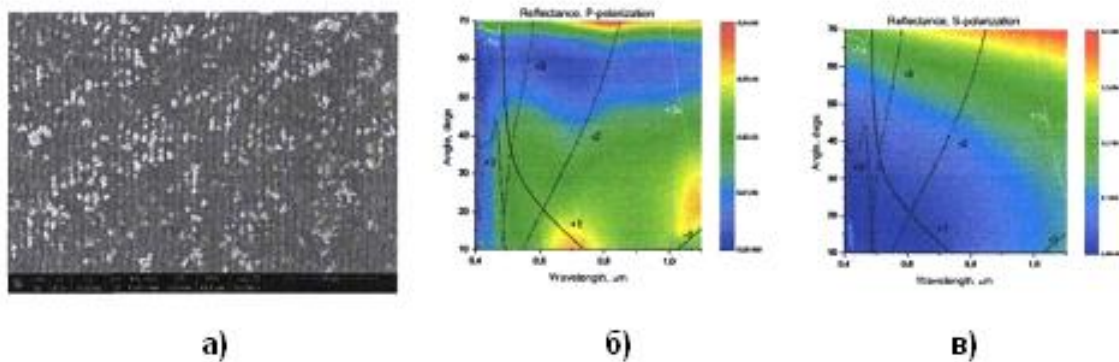


Fig. 4

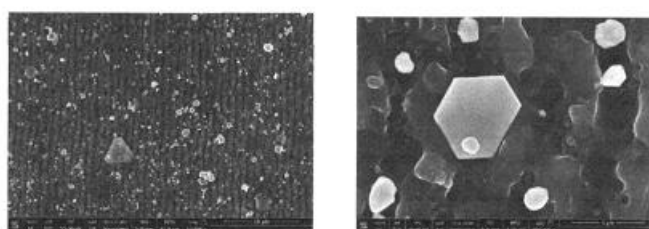


Fig. 5

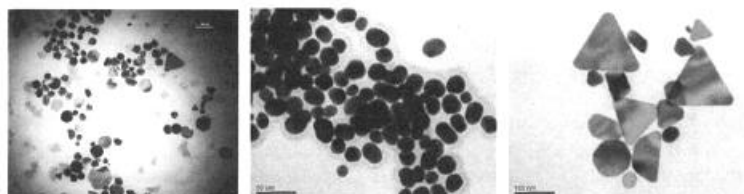


Fig. 6

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601