

**УКРАЇНА**

(19) **UA** (11) **109104** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)
G01J 3/44 (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01)
B82Y 15/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

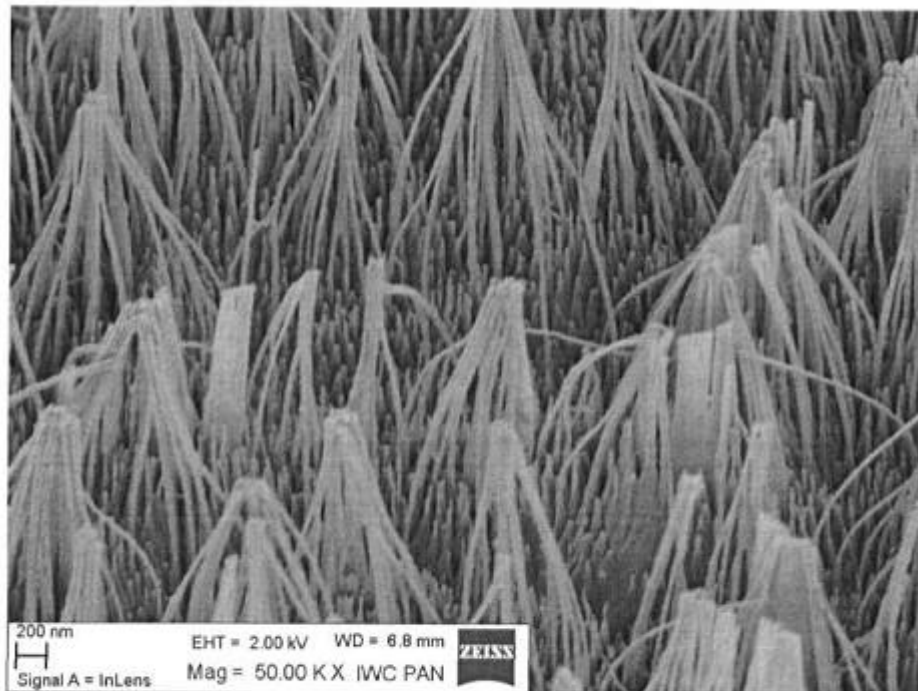
(21) Номер заявки: а 2011 02774	(72) Винахідник(и): Роберт Холист (PL), Агнешка Камінська (PL), Ігор Дзецелєвські (PL), Сильвестер Поровські (PL), Тадеуш Сускі (PL), Ян Вейхер (PL)
(22) Дата подання заявки: 09.03.2011	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ХЕМІЇ ФІЗИЧНЕЙ ПОЛЬСЬКЕЙ АКАДЕМІЇ НАУК, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Polska (PL), ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ЦІСЬНЕНЬ ПОЛЬСЬКЕЙ АКАДЕМІЇ НАУК, Sokolowska 29/37, 01-142 Warszawa, Polska (PL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 27.07.2015	(74) Представник: Зуєва Олена Миколаївна, реєстр. №249
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: P-390798	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 20070070341 A1, 29.03.2007 US 20080285024 A1, 20.11.2008 US 20060017917 A1, 26.01.2006 US 6406777 B1, 18.06.2002 US 20040023046 A1, 05.02.2004 JP 2009057233 A, 19.03.2009, abstract Weyher J.L. Selective photoetching and transmission electron microscopy studies of defects in heteroepitaxial GaN / J.L. Weyher, F.D. Tichelaar, H.W. Zandbergen, L. Macht // J. Appl. Phys. - 2001. - Vol. 90. - No. 12. - P.6105-6109 Cavallini A. Defect distribution along single GaN nanowhiskers / A. Cavallini, L. Polenta, M. Rossi, T. Richter, M. Marso // Nano Letters. - 2006. - Vol. 6. - No. 7. - P. 1548-1551 US 6970239 B2, 29.11.2005
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 23.03.2010	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: PL	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.11.2011, Бюл.№ 21	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.07.2015, Бюл.№ 14	

(54) ПЛАТФОРМА ДЛЯ ВИМІРУ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОГО ЕФЕКТУ РАМАНА**(57) Реферат:**

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема поверхнево-підсиленої спектроскопії Рамана, і може бути використаний при дослідженні хімічних і біологічних процесів. Предметом винаходу є платформа для виміру поверхнево-підсиленого ефекту Рамана, що включає поверхню напівпровідника, що містить вусики і покрити металом, вибраним із групи, що включає срібло, золото, платину, мідь і/або їхні сплави, при цьому згаданим напівпровідником є нітрид, що

UA 109104 C2

містить галій, і практично усередині кожного вусика є лінійний дефект. Платформа характеризується високим значенням коефіцієнта підсилення порядку 10^6 і дуже високим ступенем збіжності зареєстрованих спектрів як у межах однієї платформи (не менше 80 %), так і на декількох платформах (не менше 75 %).



Фиг. 1

Предметом винаходу є платформа для виміру поверхнево-підсиленого ефекту Рамана (ППЕР) (від англ. Surface Enhanced Raman Scattering, SERS), що включає поверхню нітриду, що містить галій, що покрита металом, вибраним із групи золота, срібла, платини, міді і/або їхніх сплавів.

Поверхнево-підсилена спектроскопія Рамана належить до сфери спектроскопічної техніки, що ґрунтується на вимірі інтенсивності світла в ультрафіолетовому, видимому і близькому до інфрачервоного діапазонах хвиль, що не пружно розсіюється на молекулах, адсорбованих на поверхні деяких металів (наприклад Ag, Au або Cu), з нанометричною шорсткістю (10-100 нм) [M. Moskovits, Rev. Mod. Phys., 57 (1985) 783; K. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 2444; K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 1667; S. Nie, S.R. Emory, Science, 275, 275 (1997) 1102]. Ця сфера є однією з найбільш розвинених останнім часом технік спектроскопії, тому що вона забезпечує підсилення ефективного рамановського активного перетину молекул, адсорбованих на поверхні металу в кількості, що становить кілька порядків (10^2 - 10^6 , а для певних систем навіть 10^8 - 10^{15}) [K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 2444; K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 1667; S. Nie, S.R. Emory, Science, 275, 275 (1997) 1102] у порівнянні з ефективним рамановським активним перетином не адсорбованих молекул [M. Herne, A.M. Ahern, R.L. Garrell, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 846; J. Thprnton, R.K. Force, Appl. Spectrosc., 45 (1991) 1522].

Область застосування техніки спектроскопії (ППЕР) має досить широкий діапазон. Найбільш важливими з них є електрохімічні дослідження, хімія полімерів, дослідження біологічно активних сполук і біологічних процесів. У цей час, однак, вона знаходить все більш широке застосування в біомедицині і генетиці [S. Lee, H. Chon, M. Lee, Biosensors and Bioelectronics 24 (2009) 2260-2263].

Підсилення сигналу ППЕР залежить від ряду факторів, серед яких слід зазначити ефективний раманівський активний переріз, частота збудливого випромінювання, хімічне походження молекул, однак, у першу чергу воно залежить від типу металевої поверхні, на якій адсорбується молекула, і її шорсткості. Ступінь шорсткості або, інакше кажучи, величина нерівностей обумовлює електромагнітний механізм підсилення, що є домінуючим чинником підсилення ППЕР [P. Kambhampati, C.M. Child, M.C. Foster, A. Campion, J. Chem. Phys., 108 (1998) 5013]. Електромагнітний механізм припускає, що інтенсивність як падаючого, так і розсіяного електромагнітного випромінювання на поверхні металу вище, ніж усередині його, що описується наступним рівнянням:

$$I_R \sim (E_R(r, \omega_S))^2,$$

де $(E_R(r, \omega_S))$ - повна напруженість поля, пов'язаного з адсорбованою молекулою.

Ця повна напруженість поля, пов'язаного з адсорбованою молекулою на поверхні металу $(E_R(r, \omega_S))$, являє собою суму значень напруженостей електромагнітного поля, що діє на адсорбат, що є диполем без шорсткостей $(E_{dip}(r, \omega_S))$, і поля, випромінюваного окремими шорсткостями $(E_{sc}(r, \omega_S))$ [R.L. Garell, Anal. Chem., 61 (1989) 401A]. У випадку нормального ефекту Рамана величина $(E_{dip}(r, \omega_S))$ має відносно невелике значення в результаті малої енергії впливу дипольного лазерного випромінювання. Однак, в ППЕР шорсткості є джерелом дуже сильного додаткового електромагнітного поля $(E_{sc}(r, \omega_S))$, що впливає безпосередньо на адсорбовану на поверхні металу молекулу, що обумовлює сильне збільшення E_R .

Крім можливості використання різних вихідних речовин, які називають також підкладками або платформами, наприклад:

- поверхні з відповідною пористістю, отримані в ході певних циклів окислювання-відновлення (ORC);

- поверхні, отримані методом техніки мікролітографії, напилювання металу на різномірні поверхні або полістирольні кульки, осадження наночасток таких металів, як золото або срібло, на скляних, кремнієвих або ІТО підкладках;

- поверхні, отримані методом «хімічного травлення» при використанні кислот або методом хімічного відновлення солей металів (утворення колоїдів),

постійно існує проблема одержання поверхонь, що забезпечують сильне підвищення спектра і ступеня його збіжності в кожній точці поверхні. Це є дуже важливою характеристикою активних поверхонь для виміру ППЕР, зокрема в плані використання такого роду техніки при біохімічних аналізах або конструюванні біодатчиків [Liu, G.L., Lu, Y., Kim, J., Doll, J.C, and Lee, L.P. Adv. Mater. 2005 17 2683; Domke, K.F., Zhang, D., and Pettinger, B.J. Am Chem. Soc. 2007 129 6708; Gunawidjaja, R., Peleshanko, S., Ko, H., and Tsukruk, V.V. Adv. Mater. 2008 20 1544].

Метод ППЕР являє собою техніку, при якій умови виміру повинні точно контролюватися, якщо потрібно одержати відтворений, реальний і правильний результат. Крім іншого, це може бути досягнуто за рахунок розробки методу створення відтворених, стабільних і чутливих платформ для виміру ППЕР.

Крім величезного числа літературних публікацій і патентів, у цей час не існує жодного способу, що забезпечував би збіжність спектрів ППЕР при даній морфології поверхні. Відомі поверхні для виміру ППЕР на основі наночасток. Використовується також нанодріт, у тому числі на основі нітриду галію. Нижче наведені приклади найбільш істотних патентних рішень у цій області:

Предметом заявки на винахід США № US 2008/0096005 A1 „Nanostructured substrate for surface enhanced Raman Scattering” (Наноструктуровані підкладки для поверхнево-підсиленого ефекту Рамана) є поверхня кремнію, оксиду алюмінію або діоксиду титану, покрита наночастками срібла або золота розміром від 20 до 140 нм. Для бактерій *E. coli*, адсорбованих на одному зі зразків поверхонь, досягнутий коефіцієнт підсилення становить 2×10^4 , при цьому однак збіжність результатів на поверхнях за пропонованим винаходом не перевірялася.

Предметом заявки на винахід США № US 2006/0275541 A1 „System and method for fabricating substrate surface for SERS and apparatuses utilizing same” (системи та способи для виготовлення поверхонь підкладок для ППЕР та апарати що їх використовують) є платформа для детекції біологічних молекул методом техніки ППЕР, що одержують контрольованим і строго певним напилюванням тонких золотих або срібних плівок (метод ФОГФ, від англ. Physical Vapor Deposition - фізичне осадження з газової фази) на поверхню скла, рідких кристалів або полімерів. Для зародків *Bacillus subtilis*, адсорбованих на одній із поверхонь за пропонованим винаходом автори одержали коефіцієнт підсилення порядку 10, при цьому однак не розглядалося питання збіжності результатів у межах однієї і на різних поверхнях.

Предметом винаходу відповідно до патенту США № US 7 583 379 B2 „Surface Enhanced Raman Spectroscopy (ППЕР) systems and methods of use thereof” (Системи посиленої спектроскопії Рамана та способи її використання) є платформа ППЕР для виявлення вірусів, бактерій і інших біологічних систем, що включає розміщений на поверхні скла або кремнію, срібний, нікелевий або кремнієвий нанодріт. Платформу за даним винаходом одержують вищезгаданим методом ФОГФ. Автори винаходу аналізують, головним чином, залежність між довжиною, діаметром і напрямком нанодроту щодо поверхні і інтенсивністю отриманих спектрів ППЕР, не вказуючи при цьому чисельного значення коефіцієнта підсилення, але стверджуючи, що в межах однієї платформи спектри збігаються.

Предметом винаходу міжнародної заявки, опублікованої під № WO 2009/035479 „Highly efficient enhanced Raman and fluorescence nanostructure substrate” (високоєфективний поверхнево-підсилений ефект Рамана та наноструктуровані люмінесцентні підкладки), є платформа для вимірів ППЕР, що являє собою поверхню, наприклад, кремнію, покриту нанодротом з оксидів, наприклад Ga_2O_3 , Zn, InSb або Si, довжиною від 20 до 100 нм і діаметром 40 нм, отриману методом VLS (ПРТ)(від англ. vapor-liquid-solid mechanism of deposition (механізм осадження з газово-рідинно-твердої фази) і шаром срібла або золота товщиною від 3 до 20 нм. Автори винаходу повідомляють, що значення коефіцієнта підсилення для родаміну 6G в 35 разів більше, ніж на пропонованій на ринку платформі для вимірів ППЕР фірми Mesophotonics.

Предметом винаходу міжнародної заявки, опублікованої під № WO 2008/09/4089 „Active sensor surface and a method for manufacture thereof” (Активні сенсорні поверхні та спосіб їх виготовлення), є платформа для вимірів ППЕР, сформована з нанодроту або нанотрубок довжиною від 0,1 до 100 мкм і діаметром від 5 до 400 нм, які покриті наночастками срібла розміром від 0,5 до 100 нм. Автори винаходу відзначають лише можливість використання такої платформи для вимірів ППЕР, не вказуючи конкретних прикладів.

Перша інформація про можливість використання покритого золотом Ga як активної платформи для вимірів ППЕР з'явилася в роботі Porous Ga as a Template to Produce Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Surfaces (Пористий Галій для виробництва активних поверхонь для виміру поверхнево-підсиленого ефекту Рамана) [T.L. Williamson, X. Guo, A. Zukoski, A. Sood, Diego J. Diaz, and P.W. Bohn, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 20186-20191]. Згідно з представленими у цій роботі даними, поверхня Ga була розвинена «усередину» шляхом техніки фототравлення з використанням як каталізатора платини, у результаті чого була отримана пориста структура (PGaN). Перед травленням на поверхню проб GaN через маску з отворами діаметром 0,5 мм наносили шар платини товщиною 10 нм, у результаті чого одержували впорядкований шаблон із кроком 1 мм. Травлення провадили в розчині, що включає H_2O_2 , HF і CH_3OH в об'ємному співвідношенні 1:2:2, при опроміненні ультрафіолетовою

лампою. Після закінчення 90 хв. травлення одержували пори діаметром 80-100 нм і глибиною 2-3 мкм. На підготовлену в такий спосіб поверхню GaN наносили шари золота і срібла товщиною від 10 до 100 нм. Було використано два методи нанесення, а саме - осадження електролізом з розчинів, а також напилювання у вакуумі. Визначене авторами значення коефіцієнта підсилення КП для цієї поверхні становить 2×10^4 .

Дотепер невідомі платформи для досліджень ППЕР, сформовані на поверхні нітриду, що містить галій, що розвинені шляхом формування вусиків з нітриду, що містить галій, усередині яких є лінійні дефекти, і які по можливості зібрані в пучки, які потім покриваються шаром відповідного металу. Цей принцип є предметом даною заявки на винахід.

Автори даного винаходу виявили, що така поверхня нітриду, що містить галій, покрита шаром відповідного металу, тобто золотом, сріблом, платиною, міддю і/або їхніми сплавами з певною товщиною, забезпечує збіжність результатів вимірів і значне підсилення раманівського сигналу (коефіцієнт підсилення КП становить порядку 10^6) для адсорбованих на цій поверхні молекул. Коефіцієнт підсилення має особливо високе значення в тому випадку, якщо згадані вусики зібрані в пучки.

Відповідно до винаходу, платформа для виміру поверхнево-підсиленого ефекту Рамана, що включає поверхню напівпровідника, що містить згадані вище вусики і покрита металом із групи, що включає срібло, золото, платину, мідь і/або їхні сплави, характеризується тим, що цим напівпровідником є нітрид, що містить галій, і усередині практично кожного вусика є лінійний дефект.

Доцільно, щоб згадані вище вусики з'єднувалися між собою кінцями, вилученими від поверхні, формуючи при цьому конусні пучки.

Доцільно, щоб згаданий кристалічний дефект являв собою дислокацію або інверсну домену.

Відповідно до винаходу, товщина шару згаданого вище металу на пропонованій поверхні напівпровідника становить від 50 до 150 нм, переважно від 70 до 80 нм.

У кращому прикладі виконання винаходу довжина вусиків становить від 0,2 до 2,0 мкм, переважно від 0,5 до 1,5 мкм; діаметр вусиків становить від 40 до 150 нм, переважно від 50 до 70 нм, при цьому відношення довжини вусиків до їхнього діаметра становить від 5 до 50, переважно від 10 до 30.

У свою чергу поверхнева густина вусиків на пропонованій, відповідно до винаходу, поверхні напівпровідника становить, переважно, від $10^8/\text{см}^2$ до $10^{10}/\text{см}^2$.

Відповідно до винаходу, згаданим вище металом є, переважно, золото, а згаданим нітридом, що містить галій, є, переважно, нітрид галію GaN.

У кращому прикладі виконання винаходу згадана поверхня напівпровідника з нітриду галію наближається за структурою до кристалографічної площини з індексом Міллера (0001) або кристалографічної площини C з полярністю по Ga.

В іншому кращому прикладі виконання винаходу згадана поверхня напівпровідника з нітриду галію наближається за структурою до кристалографічної площини з індексом Міллера (000-1) або кристалографічної площини C з полярністю по N.

Відповідно до винаходу, платформа характеризується коефіцієнтом підсилення КП для адсорбованих на поверхні молекул, що становить понад 10^4 , переважно понад 10^6 .

Збіжність спектрів Рамана, зареєстрованих у різних точках однієї і тієї ж платформи за пропонованим винаходом становить, переважно, не менше 80 %. У свою чергу збіжність спектрів Рамана, зареєстрованих на різних платформах, становить не менше 75 %.

Платформи за пропонованим винаходом, мають коефіцієнт підсилення порядку 10^6 , тобто, він на два порядки перевищує величину коефіцієнта підсилення, що забезпечує пропонована на ринку підкладка ППЕР. Крім того, платформа за пропонованим винаходом характеризується дуже високим ступенем збіжності результатів вимірів спектрів як на одній (не менше 80 %), так і на декількох платформах (не менше 75 %).

Визначення і методи розрахунку найважливіших параметрів

Нітрид, що містить галій - сполука із загальною формулою $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$, у якій $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$ і $0 \leq x+y < 1$. Таким чином, під поняттям «нітрид, що містить галій», мається на увазі змішаний алюмінієво-галієво-індієвий нітрид, зокрема AlGaInN , змішаний алюмінієво-галієвий нітрид, зокрема AlGaN , змішаний галієво-індієвий нітрид, зокрема GaInN , а також стехіометричний нітрид галію GaN.

Коефіцієнт підсилення (КП) - (англ. Enhancement Factor; EF) являє собою відношення значень інтегральної інтенсивності (максимальної інтенсивності) на молекулі, адсорбованій на поверхні, і молекулі в розчині. Його величина визначається по рівнянню:

$$\text{КП} = (I_{\text{ППЕР}}/I_{\text{Раман}})/(N_{\text{ППЕР}}/N_{\text{Раман}}),$$

де:

$I_{\text{ППЕР}}$ - обмірюване значення інтегральної інтенсивності смуги в спектрі ППЕР молекул, адсорбованих на поверхні,

$I_{\text{Раман}}$ - обмірюване значення інтегральної інтенсивності смуги в спектрі Рамана молекул у розчині,

5 $N_{\text{Раман}}$ - число молекул у розчині, що опромінюються світлом лазера з метою одержання спектра Рамана,

$N_{\text{ППЕР}}$ - число молекул адсорбованих молекул, що опромінюються світлом лазера з метою одержання спектра ППЕР.

Величина $N_{\text{Раман}}$ визначалася по рівнянню:

$$10 \quad N_{\text{Раман}} = N_A \times C \times D_f \times \pi r^2,$$

де:

N_A - число Авогадро, $6,02 \times 10^{23}$,

C - мольна концентрація розчину,

15 D_f - глибина фокусування; $D_f = 2\lambda/NA$, де для довжини хвилі світла 785 нм величина NA або апертура об'єктива становить 0,55, при цьому $D_f = 5$ мкм,

πr^2 - активний геометричний перетин молекул.

Величина $N_{\text{ППЕР}}$ оцінювалася на підставі поверхневого покриття, виходячи з допущення, що молекули адсорбуються на поверхні з утворенням моношару, і на підставі розміру поверхні, що опромінюється лазером.

$$20 \quad N_{\text{ППЕР}} = N_m \times A,$$

де:

N_m - число молекул у матричному розчині, використовуваному для адсорбції;

A - поверхня, що опромінюється лазером, де $A = \pi \times S$, при цьому S позначає розмір плями лазера, що для використовуваної при вимірах довжини хвилі 785 нм і збільшення об'єктива 50х становить 1 мкм².

25 Збіжність у межах однієї платформи - позначає ступінь збіжності спектрів ППЕР, зареєстрованих у різних точках однієї платформи (збіг значень інтенсивності і положення смуг спектрів ППЕР, які отримані при однакових умовах виміру). Цей параметр визначався в такий спосіб: визначалися інтеграли полів різниці між двома порівнюваними спектрами, зареєстрованими на одній і тій же платформі, але в різних її точках. Як збіжні спектри (100 % збігу) визнавалися ті, для яких інтеграли поля різниці відрізняються не більш ніж на 3 %.

30 Збіжність у межах різних платформ - позначає ступінь збіжності спектрів ППЕР, зареєстрованих на різних платформах (збіг значень інтенсивності і положення смуг спектрів ППЕР, які отримані при однакових умовах виміру). Цей параметр визначався в такий спосіб: визначалися інтеграли полів різниці між двома порівнюваними спектрами, зареєстрованими на різних платформах. Як збіжні спектри (100 % збігу) визнавалися ті, для яких інтеграли поля різниці відрізняються не більше ніж на 3 %.

35 Сторона з полярністю елемента III групи (смуга галію) - у кристалах нітридів елементів III групи, що мають структуру вурциту, кристалічні площини, що проходять перпендикулярно осі симетрії C_6 кристалу (так звані площини C з індексом Міллера (0001)) не є еквівалентними. Ці площини називаються полярними площинами, при цьому вони підрозділяються на сторону з полярністю елемента III групи (у випадку стехіометричного нітриду галію Ga елемента III групи, що скорочено називають також стороною галію) і сторону з полярністю N , що скорочено і іменують стороною нітриду. Ці сторони мають різні фізико-хімічні характеристики.

45 Детальний опис винаходу

Предмет винаходу детально пояснюється за допомогою креслень, на яких представлені:

- фіг. 1 - знімок SEM поверхні GaN відповідно до пропонуваного винаходу після процесу травлення, при цьому виступаючі над поверхнею вусики утворюють характерні пучки;

50 - фіг. 2 - знімок SEM поверхні GaN згідно з фіг. 1 після покриття її шаром золота товщиною 70 нм;

- фіг. 3 - зовнішній вигляд рамановського мікроскопа, використаного для реєстрації спектрів (ППЕР) (а) і його принципова схема (б);

- фіг. 4 - спектри ППЕР малахітової зелені (MGTC), адсорбованої з розчину 10^{-6} М на пропонуваній, відповідно до винаходу, платформі для виміру ППЕР, зареєстровані в різних точках (b, c, d, e) однієї і тої ж платформи (а);

55 - фіг. 5 і 6 - відповідно спектри ППЕР малахітової зелені (MGTC), адсорбованої з розчину 10^{-6} М на двох різних пропонуваних, відповідно до винаходу, платформах (А і В), при цьому виміри провадилися в різних точках у межах кожної платформи;

- фіг. 7 - спектри ППЕР молекул р-амінотіофенолу, адсорбованих з їхнього водного розчину концентрацією 10^{-5} М на пропонованій, відповідно до винаходу, платформі, отримані в різних її точках (a, b, c, d);

5 - фіг. 8 - спектри ППЕР молекул р-амінотіофенолу, адсорбованих з їхнього водного розчину концентрацією 10^{-5} М на чотирьох пропонованих, відповідно до винаходу, різних платформах (A, B, C, D);

- фіг. 9 - спектр ППЕР молекул L-аланіну, адсорбованих з водного розчину концентрацією 10^{-4} М на пропонованій, відповідно до винаходу, платформі для виміру ППЕР;

10 - фіг. 10 - знімок SEM інший пропонованої, відповідно до винаходу, поверхні GaN після процесу травлення, при цьому виступаючі над поверхнею вусики не утворюють пучків.

Кращі приклади виконання винаходу

Приклад 1

Платформу за пропонованим винаходом одержують у такий спосіб:

15 Як підкладка використаний шар GaN товщиною 3-8 мкм, отриманий методом MOCVD на сапфірі. Відрізки GaN на сапфірі були розділені на зразки розміром 5×5 мм. Поверхні зразків, наближені за структурою до кристалічної площини C з полярністю по галію, піддавалися травленню протягом 20 хв. в 10 %-вому водному розчині HF, після чого вони п'ятикратно промивалися деіонізованою водою. Після очищення поверхні кожний зразок поміщали в 150 мл водного розчину KOH і $K_2S_2O_8$ концентрацією відповідно 0,05 М и 0,03 М. Потім розчин разом зі зразком протягом 10 хв. піддавали опроміненню ультрафіолетовою лампою. У процесі фототравлення розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки.

Після процесу травлення зразок трикратно промивали деіонізованою водою, після чого залишки води з поверхні зразків видаляли струменем азоту.

25 Безпосередньо перед нанесенням золота зразки занурювали на 10 хв. у концентровану HCl, після чого зразок протягом 15 с промивали деіонізованою водою. Залишки води з поверхні зразків видаляли струменем азоту.

30 Потім на поверхню напилювали шар золота (методом E-gun випаровуванням в апараті Denton vacuum при нагріванні тиглю з металом пучком електронів). Відповідно до предмету винаходу товщина шару металу має важливе значення. Переважно, щоб вона становила від 70 до 80 нм. Як уточнення повідомляється, що дві пластини: контрольна (плоска) і досліджувана (з розвиненою поверхнею за допомогою описаного вище способу) одночасно (тобто, на тому же встаткуванні і у ході того самого процесу) покривали шаром золота і товщина 70-80 нм належить до шару золота, отриманого на плоскій контрольній пластині.

35 Таким способом була отримана платформа за пропонованим винаходом для вимірів ППЕР, що містить шар GaN.

Поверхня зразків GaN, покритих шаром золота, була досліджена шляхом скануючої електронної мікроскопії CEM (SEM, від англ. Scanning Electron Microscopy), мікроскопії атомних сил MAC (AFM, від англ. Atomic Force Microscopy) і спектроскопії Рамана.

40 Топографічні дослідження отриманих поверхонь проводилися з використанням скануючого електронного мікроскопа фірми Zeiss моделі Supra. Фотографічні знімки були отримані в результаті реєстрації вторинних електронів при напрузі прискорення 2 кВ.

Після процесу розвитку поверхні GaN за допомогою травлення відповідно до прикладу 1, на зображеннях CEM (фіг. 1) з'являються вусики довжиною близько 1,5 мкм і діаметром близько 60 нм.

45 Після покриття шорсткуватої поверхні GaN шаром золота товщиною близько 70 нм на знімках CEM (фіг. 2) видна поверхня із сильно розвиненою (шорсткуватою) структурою. Вусики GaN силами поверхневого натягу з'єднуються в характерні пучки, покриті золотом, при цьому вони утворюють регулярно розподілені конусні структури з діаметром у підстави 300-400 нм.

Приклад 2

50 Аналогічно прикладу 1, але як підкладку використовували шар $Al_{0,03}Ga_{0,97}N$ товщиною 30 мкм, отриманий методом MOCVD на сапфірі. У такий спосіб була отримана пропонована, відповідно до винаходу, платформа для вимірів ППЕР, що містить шар $Al_{0,03}Ga_{0,97}N$.

Приклад 3

55 Аналогічно прикладу 1, але тривалість травлення була меншої і становила 5 хв. У такий спосіб була отримана пропонована, відповідно до винаходу, платформа для вимірів ППЕР, що містить шар GaN.

Після процесу розвинення поверхні GaN методом травлення відповідно до прикладу 3, на знімках CEM (фіг. 10) зображені вусики, які не об'єднані в пучки.

60 Для тестування пропонованих, відповідно до винаходу, платформ для вимірів ППЕР як зразки використовувалися: малахітова зелень (Aldrich, 99,99 %), р-амінотіофенол (Aldrich,

99,99%), а також амінокислота L-аланін (Aldrich, 99,99 %). Для цих систем були визначені значення коефіцієнта підсилення КП.

Спектри Рамана визначалися за допомогою конфокального раманівського мікроспектрометра типу InVia (Ranishaw) з високим ступенем розділення. Довжина хвилі збуджуючого світла, використаного при вимірах, становила 785 нм. Аналіз енергії розсіяного пучка провадився в спектрометрі за допомогою дифракційної сітки, а інтенсивність щодо окремих величин енергії визначалася в чутливому детекторі CCD. Ступінь збільшення об'єктива, фокусуючого промінь лазера на зразку, становила 50х. Просторова роздільна здатність була краще, ніж 1 мкм, спектральна роздільна здатність становила біля 1 см⁻¹. Потужність лазера, використаного при вимірах, становила від 1 до 3 мВт для виміру ППЕР і 150 мВт у випадку визначення нормальних спектрів Рамана. Спектри реєструвалися із тривалістю акумуляції від 10 до 40 с. На знімку (фіг. 3) представлені загальний вигляд цього мікроскопа (а) і його принципова схема (b).

На платформі ППЕР відповідно до прикладу 1 розмістили 2 мікролітра барвника - малахітової зелені в хлороформі при концентрації 10⁻⁶ М. Потім платформу висушили і було зареєстровано 30 раманівських спектрів на різних точках поверхні. На фіг. 4 представлено чотири довільно вибраних спектри для адсорбованої на поверхні малахітової зелені (b, c, d, e), а також спектр самої платформи (а) (фіг. 4). Час реєстрації спектрів становив 10 с при використанні збуджуючого світла з довжиною хвилі 785 нм при потужності 2,5 мВт.

У кращому прикладі виконання пропонованого винаходу спектри, зареєстровані в різних точках платформи, є ідентичними. Сильні смуги в них з'являються при частотах 1618, 1370, 1180 і 441 см⁻¹, при цьому в кожному із зареєстрованих спектрів отримані практично однакові значення інтенсивності.

У ході наступних експериментів визначався ступінь збіжності зареєстрованих спектрів ППЕР у межах різних платформ, отриманих по однакових методиках. Були зареєстровані спектри барвника, адсорбованого на 10 платформах для вимірів ППЕР, які були отримані відповідно до прикладу 1. На фіг. 5 представлені результати, отримані для випадково обраних двох платформ А і В, отриманих способом за пропонованим винаходом.

Додатково провадилась оцінка коефіцієнта підсилення для адсорбованих на платформі малахітової зелені з використанням рівняння:

$$КП = (I_{\text{ППЕР}} / I_{\text{Раман}}) / (N_{\text{ППЕР}} / N_{\text{Раман}}),$$

де:

$I_{\text{ППЕР}}$ і $I_{\text{Раман}}$ являють собою обмірювані значення інтегральної інтенсивності смуг у спектрах молекул малахітової зелені, адсорбованих на поверхні GaN, покритої золотом ($I_{\text{ППЕР}}$) і в розчині молекул малахітової зелені концентрацією 10⁻⁶ М ($I_{\text{Раман}}$);

$N_{\text{ППЕР}}$ і $N_{\text{Раман}}$ відображають число адсорбованих молекул малахітової зелені, «опромінених» світлом лазера з метою одержання відповідного спектра ППЕР і спектра Рамана.

Значення $I_{\text{ППЕР}}$ і $I_{\text{Раман}}$ вимірялися для смуги частотою 1180 см⁻¹. Величина $N_{\text{ППЕР}}$ оцінювалася на підставі поверхневого покриття малахітової зелені (1×10 молекул/см²) [B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, J. Raman Spectrosc. Volume 36 Issue 6-7, Pages 541-550]. $I_{\text{Раман}}$ позначає число молекул малахітової зелені в досліджуваному розчині по рівнянню, що наведено вище.

У кращому прикладі виконання платформи за даним винаходом величина оціненого коефіцієнта підсилення (КП) для малахітової зелені становить 2,6×10⁶, що на два порядки перевищує значення коефіцієнта підсилення, що забезпечує пропонована на ринку платформа для вимірів ППЕР.

В іншому кращому прикладі виконання на платформі для вимірів ППЕР адсорбовані молекули р-амінотіофенолу. Проведено визначення ступеня збіжності отриманих спектрів у межах однієї поверхні і двох різних поверхонь (фіг. 7 і 8).

Довжина хвилі збуджуючого світла, використовуваного при проведенні вимірів, становила 785 нм, потужність лазера на зразку - 3 мВт, а час акумуляції спектра становив близько 10 с.

У більшості випадків має місце збіжність спектрів п-амінотіофенолу, адсорбованих на платформі для вимірів ППЕР з їхнього водного розчину концентрацією 10⁻⁴ М і отриманих у різних точках поверхні (фіг. 7). Відносні інтенсивності характерних смуг спектра для п-амінотіофенолу, які мають місце при частотах 840, 1080 і 1589 см⁻¹, збігаються в 80 % зареєстрованих спектрів.

Збіжність значень частоти і відносної інтенсивності спектрів р-амінотіофенолу досягнута на чотирьох різних платформах для виміру ППЕР, які виготовлені способом за пропонованим винаходом (фіг. 8). Збіжність значень частоти і відносної інтенсивності смуг перевищує 75 % у

межах чотирьох платформ А, В, С, D (фіг. 8), виготовлених способом за пропонуванням винаходом.

Для описаної вище системи (п-амініотіофенол, адсорбований на платформі для вимірів ППЕР) оцінене значення коефіцієнта підсилення на підставі наведеного вище рівняння:

$$КП = (I_{ППЕР} / I_{РАМАН}) / (N_{ППЕР} / N_{РАМАН}),$$

яке склало $1,4 \times 10^6$.

Значення $I_{ППЕР}$ і $I_{РАМАН}$ оцінені для смуги найбільшої інтенсивності, що з'являється при частоті 1589 см^{-1} , що відповідає коливанням ν_{8a} ароматичного кільця п-амініотіофенолу відповідно в спектрі ППЕР і в нормальному спектрі Рамана. Нормальний спектр Рамана зареєстрований з 10 мМ водного розчину р-амініотіофенолу при довжині хвилі збуджуючого світла 785 нм і потужності лазера 150 мВт. $N_{ППЕР}$ і $N_{РАМАН}$ являють собою, відповідно, число порушуваних променем лазера молекул при, відповідно, вимірах ППЕР і нормального спектра Рамана в розчині молекул п-амініотіофенолу.

В іншому кращому прикладі виконання на пропонувану, відповідно до винаходу, платформу ППЕР відповідно до прикладу 1 наносили 2 мікролітри 10 М розчину L-аланіну у воді і після сушіння платформи проведені виміри спектрів ППЕР (фіг. 9). При довжині хвилі збуджуючого світла 785 нм потужність лазера становила 10 мВт, а час акумуляції спектра 5 хв. (фіг. 9). У цьому випадку оцінене значення коефіцієнта підсилення (КП) для L-аланіну склав $1,9 \times 10$.

Аналогічні виміри проведені для платформ, отриманих відповідно до прикладів 2 і 3, при цьому були отримані дуже близькі результати.

Пропонована, відповідно до винаходу, платформа характеризується високим значенням коефіцієнта підсилення порядку 10^6 і дуже високим ступенем збіжності зареєстрованих спектрів як у межах однієї платформи (не менш 80 %), так і на декількох платформах (не менш 75 %).

Пропонована, відповідно до винаходу, платформа може бути використана для вимірів ППЕР широкого спектра сполук (наприклад, неорганічних, органічних сполук, у тому числі барвників, пептидів, природних органічних сполук, що перебувають у живих клітках, як, наприклад фенілоаланін або ДНК, біологічно активних сполук і при дослідженні біологічних процесів, таких як, наприклад, дослідження нервових волокон, таких як катехол, допамін, епінефрин, нуклеотид, нуклеоцид, мембрана і цитохром). Предмет винаходу може бути також використаний для виявлення і визначення властивостей вірусів і бактерій, взаємодії ліків з білками або посттрансляційних модифікацій. Завдяки наведеним вище характеристикам предмет винаходу може бути використаний як активна платформа в конструкції біодатчиків, завдяки чому техніка ППЕР може використовуватися в аналітичній техніці в області медичної діагностики.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Платформа для виміру поверхнево-підсиленого ефекту Рамана, що містить поверхню напівпровідника, яка включає вусики та покрита металом, вибраним із групи, що включає срібло, золото, платину, мідь і/або їхні сплави, яка **відрізняється** тим, що згаданим напівпровідником є нітрид, що містить галій, і практично усередині кожного вусика є лінійний дефект.

2. Платформа за п. 1, яка **відрізняється** тим, що згадані вусики з'єднані між собою кінцями, віддаленими від поверхні напівпровідника, створюючи конусні пучки.

3. Платформа за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що згаданим кристалічним дефектом є дислокація або інверсний домен.

4. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що товщина шару згаданого металу на згаданій поверхні напівпровідника становить від 50 до 150 нм, переважно від 70 до 80 нм.

5. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що довжина згаданих вусиків становить від 0,2 до 2,0 мкм, переважно від 0,5 до 1,5 мкм.

6. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що діаметр згаданих вусиків становить від 40 до 150 нм, переважно від 50 до 70 нм.

7. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що відношення довжини згаданих вусиків до їхнього діаметра становить від 5 до 50, переважно від 10 до 30.

8. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що поверхнева густина вусиків на згаданій поверхні напівпровідника становить від $10^8/\text{см}^2$ до $10^{10}/\text{см}^2$.

9. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що згаданим металом є золото.

10. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що згаданим нітридом, що містить галій, є нітрид галію GaN.

11. Платформа за п. 10, яка **відрізняється** тим, що згаданою поверхнею напівпровідника з нітриду галію є поверхня, що наближається за структурою до кристалографічної площини з індексом Міллера (0001) або кристалографічної площини C з полярністю по Ga.
12. Платформа за п. 10, яка **відрізняється** тим, що згаданою поверхнею напівпровідника з нітриду галію є поверхня, що наближається за структурою до кристалографічної площини з індексом Міллера (000-1) або кристалографічної площини C з полярністю по N.
13. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що коефіцієнт підсилення КП для молекул, адсорбованих на її поверхні, становить понад 10^4 , переважно понад 10^6 .
14. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що збіжність спектрів Рамана, зареєстрованих у різних точках однієї платформи, становить не менше 80 %.
15. Платформа за одним з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що збіжність спектрів Рамана, зареєстрованих на різних згаданих платформах, становить не менше 75 %.

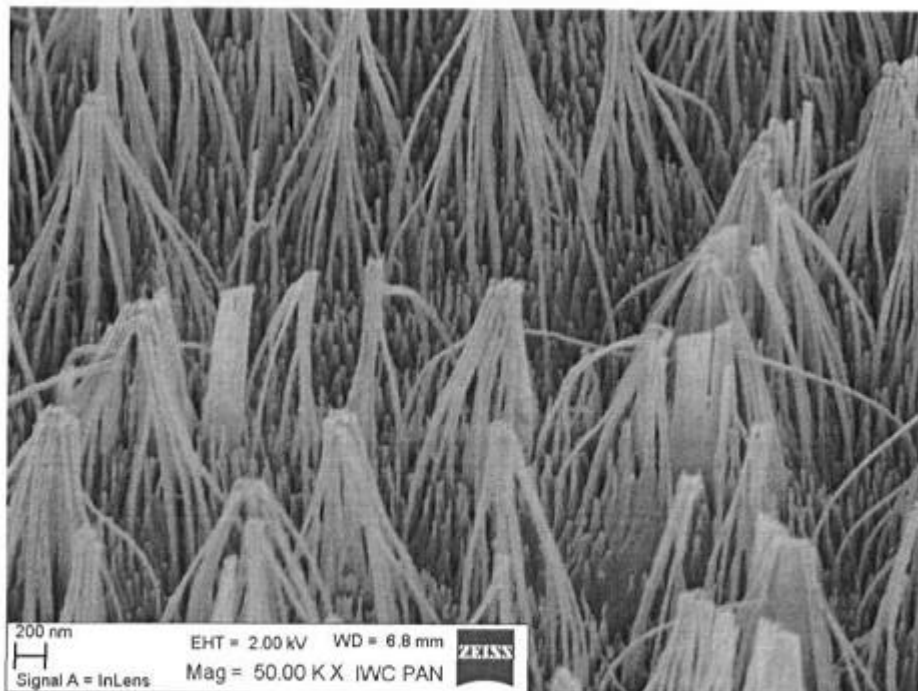
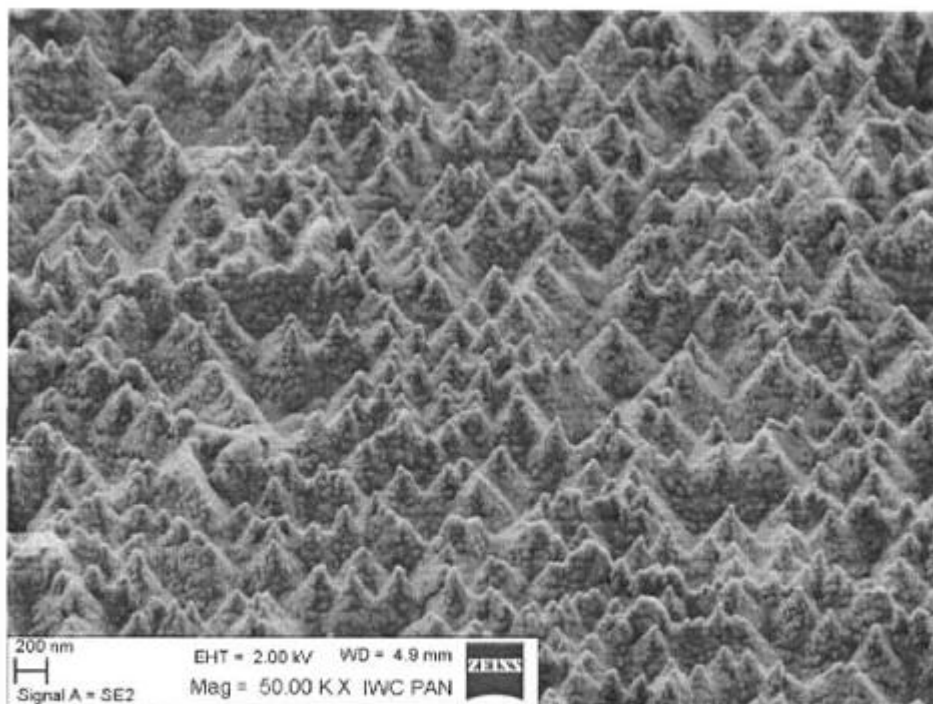
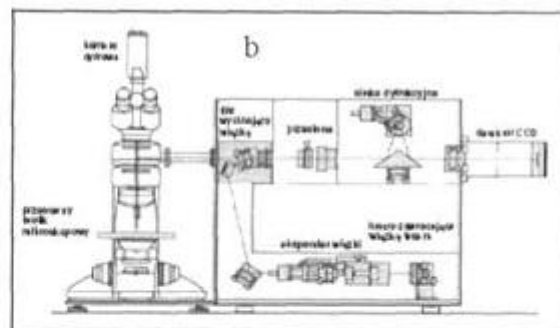
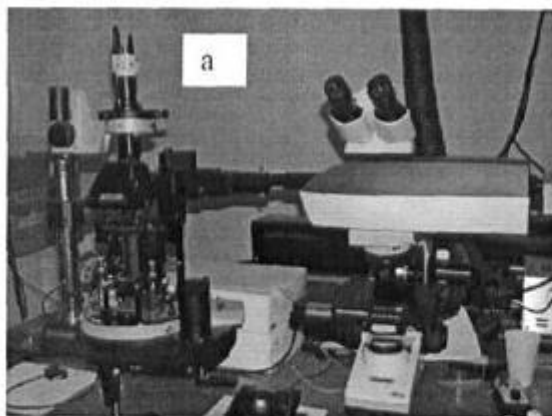


Fig. 1



Φir. 2



Φir. 3

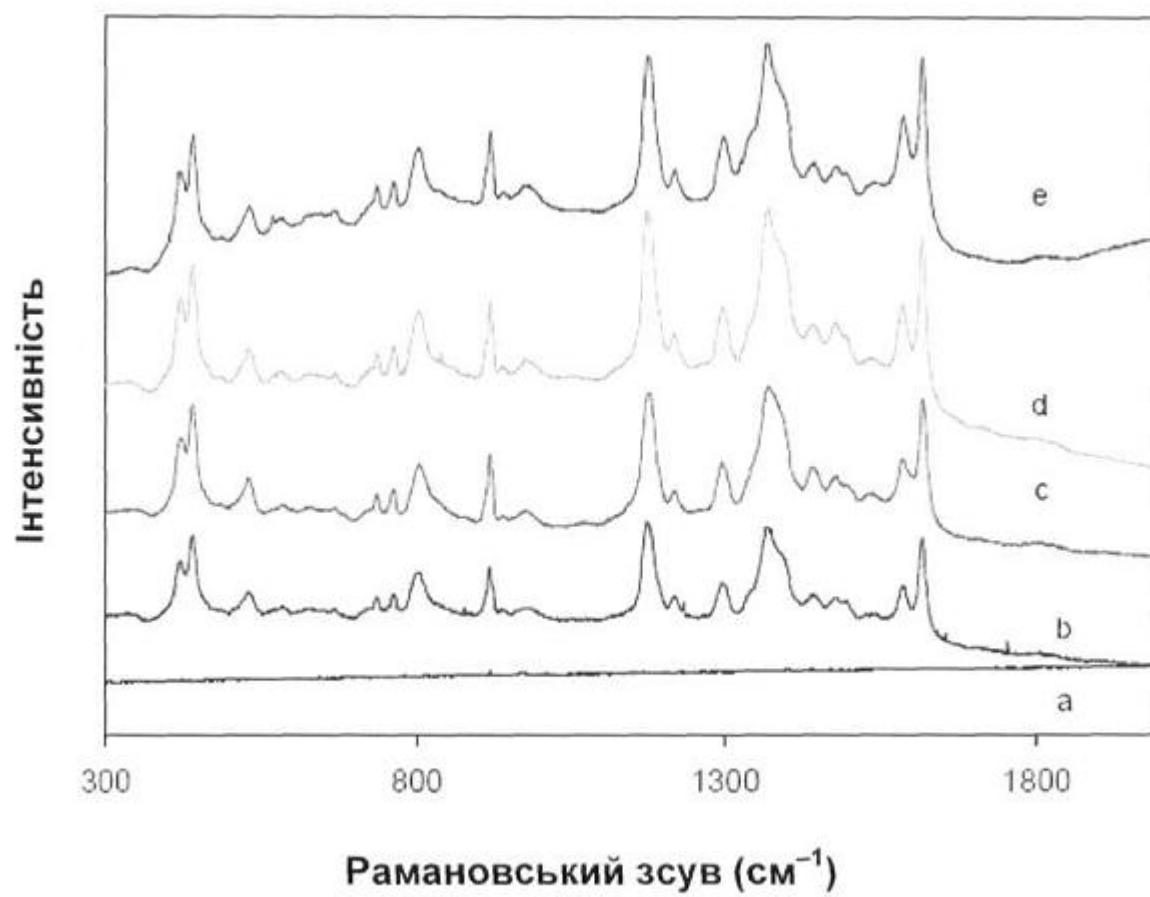


Fig. 4

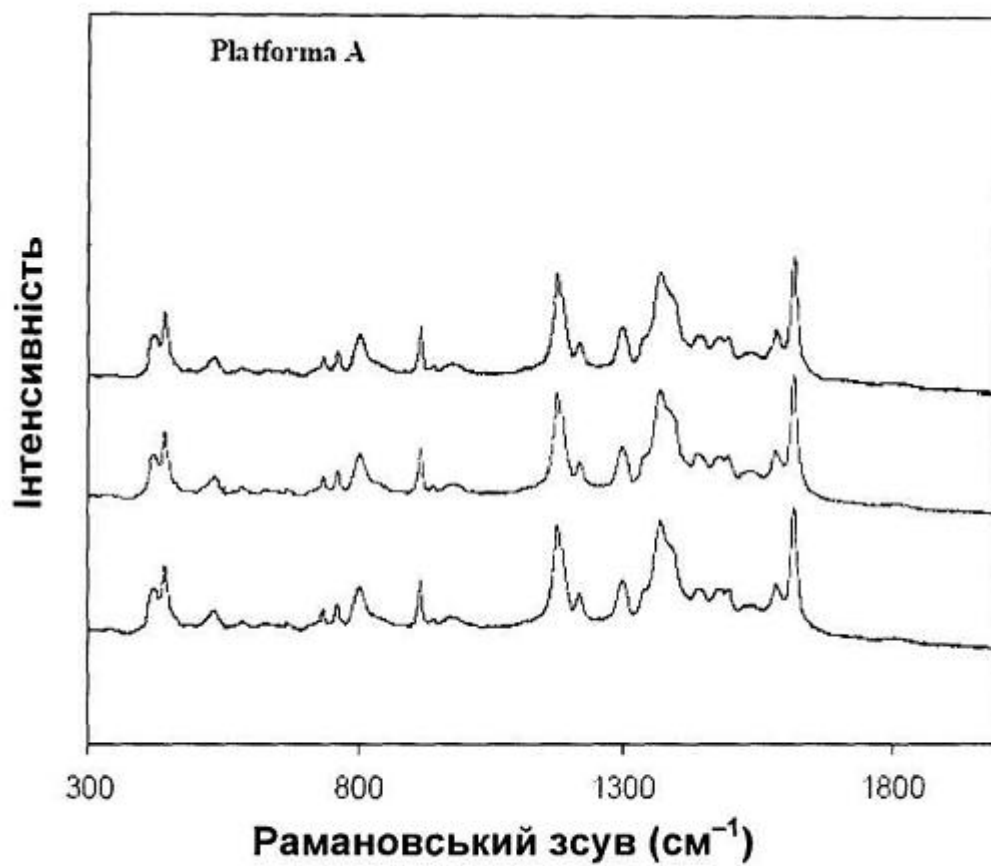


Fig. 5

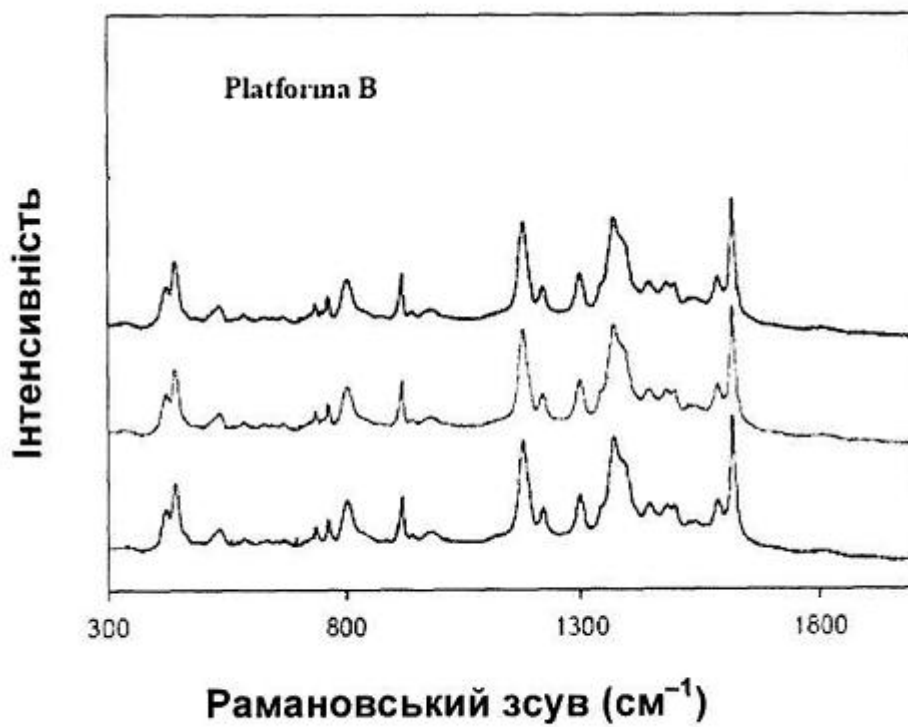
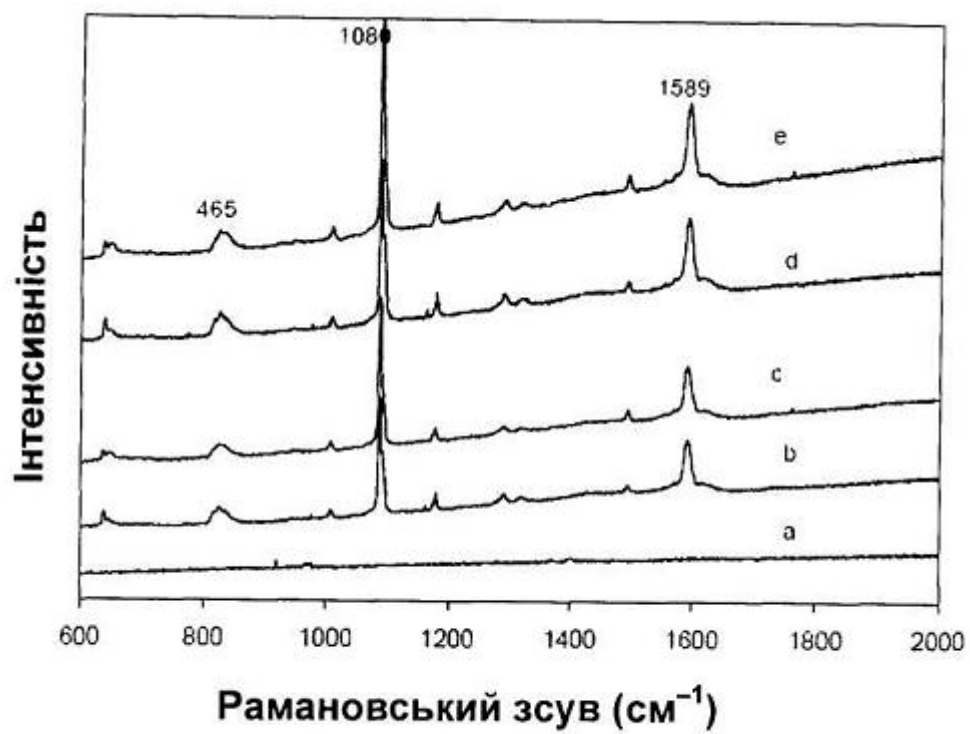
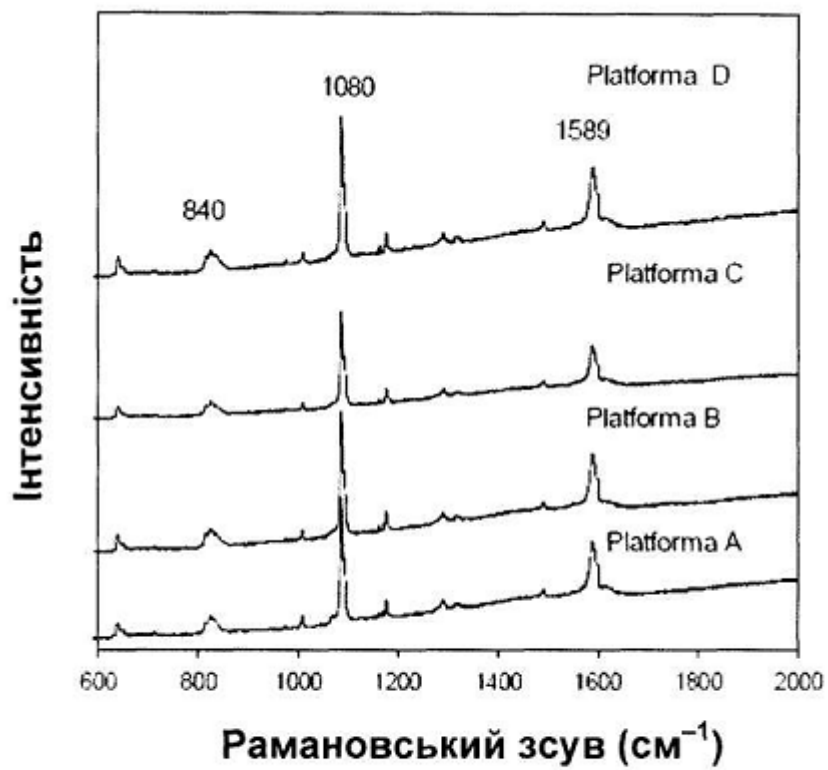


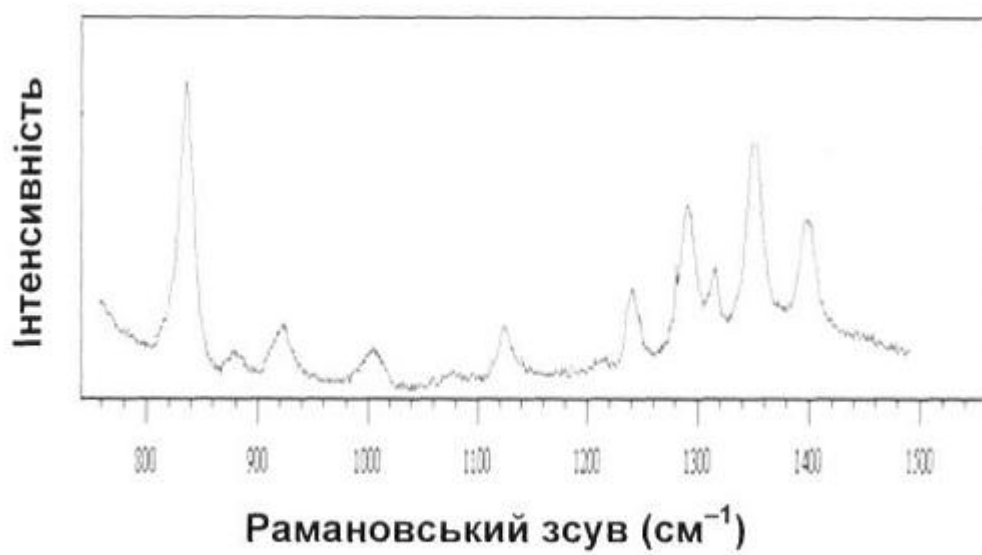
Fig. 6



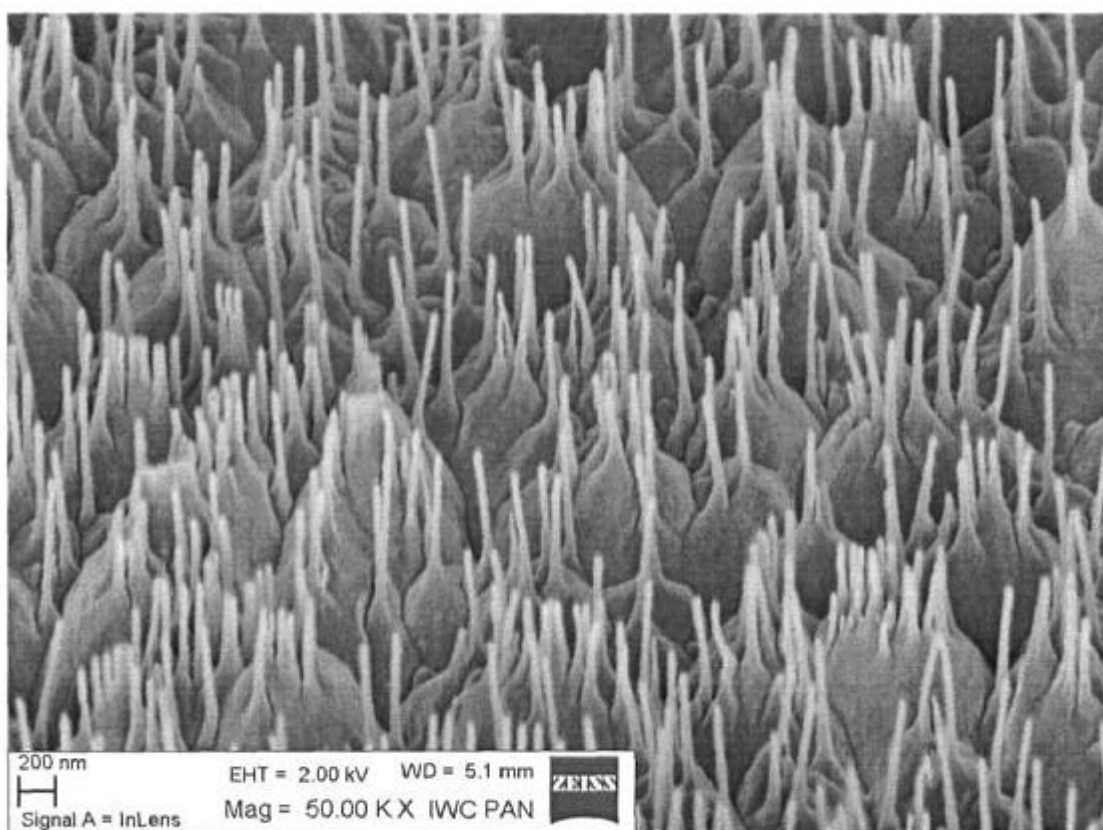
Фіг. 7



Фіг. 8



Фіг. 9



Фіг. 10

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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