

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № _____ засідання кафедри

від “ _____ ” _____ 2023 р.

**ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ З
НАНОЧАСТИНКАМИ Au ТА Ag НА КРЕМНІЄВИХ ПІДКЛАДИНКАХ
ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ БІОМОЛЕКУЛ НА ОСНОВІ ПЛАЗМОН-
ІНДУКОВАНОГО СТРУМУ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності

105 Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»

Кикоть Антоніни Михайлівни

Науковий керівник

асистент кафедри нанофізики

конденсованих середовищ

к.ф.-м.н. **Пилипова Ольга Вікторівна**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Кикоть А. М. Виготовлення та дослідження зразків з наночастинками Au та Ag на кремнієвих підкладках для детектування біомолекул на основі плазмон-індукованого струму. — Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

У роботі проаналізовані вольт-амперні характеристики кремнієвої пластини з золотими наночастинками та кремнієвих нановістер з частинками срібла, побудовано залежність струму від концентрації глюкози в розчині. Отримані результати можуть бути використані для досліджень в біосенсориці.

Ключові слова: локалізований поверхневий плазмонний резонанс, гарячі електрони, метал-каталітичне травлення, біосенсори, плазмон-індукований струм

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	4
Розділ 1 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	6
1.1. Поверхневий плазмонний резонанс	6
1.1.1. Теоретичне підґрунтя плазмонного резонансу	6
1.1.2. Плазмон	10
1.1.3. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс.....	11
1.2. Теорія гарячих електронів.....	12
1.3. Біосенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу	15
Розділ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	17
2.1. Виготовлення кремнієвих наноструктур	17
2.1.1. Кремнієві пластини з частинками золота	17
2.1.2. Кремнієві нановістря з частинками срібла	18
2.2. Виготовлення розчину глюкози.....	21
2.3. Експериментальна установка та методика вимірювання.....	23
Розділ 3 АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	26
3.1. Залежність відгуку від позиції лазеру.....	26
3.2. Струм і концентрація глюкози для нановістер	27
3.3. Детектування глюкози за допомогою нанопластини з золотом.....	30
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	33

ВСТУП

Останнім часом увага науковців зосередилась на вивченні світу на рівні наночастинок. Через квантово-розмірні ефекти вони мають унікальні властивості, які призводять до справжньої революції в науці та техніці. Наприклад додавання наночастинок благородних металів на кремнієві структури сприяє появі плазмон-індукованого струму, який може виявитись корисним для детектування різних хімічних та біологічних речовин.

Зокрема цікаві кремнієві нановістря. Сьогодні вони є перспективним об'єктом дослідження для детектування, оскільки вони легші у виготовленні ніж нанотрубки та простіші у модифікації. Крім того величезні знання щодо модифікації поверхні та легування об'ємного кремнію можуть бути поширені на нанодроти. Вже досліджено, що кремнієві нанодроти з оксидним покриттям можна використовувати для високочутливих електричних датчиків реального часу для хімічних і біологічних речовин у водному розчині [1].

Оскільки для нанорозмірних матеріалів властивості поверхні є першочерговими, необхідні дослідження різного складу та геометрії зразків. Також маємо домогтися відтворюваності експерименту. В роботі розглядаємо два види кремнієвих наноструктур: кремнієві нановістря з частинками срібла та кремнієву пластину з частинками золота.

Метою роботи є виявлення залежності плазмон-індукованого струму кремнієвих наноструктур з частинками благородних металів при опроміненні лазером в водних розчинах глюкози від різних молярних концентрацій розчиненої речовини.

Завданнями роботи є: вивчення плазмонного ефекту та ролі гарячих електронів у ньому, створення необхідних кремнієвих наноструктур, зняти вольт-амперні характеристики з опроміненням структури лазером та без, аналіз впливу позиції лазера, розмірів комірки та молярної концентрації глюкози на струм.

Актуальність роботи полягає в тому, що детектування за допомогою плазмон-індукованого струму є новою методикою, яка потребує дослідження.

Наукова новизна роботи в тому, що вперше було отримано закономірності зміни струму від концентрації біологічного об'єкту використовуючи виготовлені доступним методом кремнієві структури з наночастинками благородного металу.

Розділ 1

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. Поверхневий плазмонний резонанс

1.1.1. Теоретичне підґрунтя плазмонного резонансу

У формуванні плазмон-індукованого струму бере участь явище поверхневого плазмонного резонансу. Технологія поверхневого плазмонного резонансу (ППР) — це оптичний метод вимірювання показника заломлення дуже тонких шарів матеріалу, адсорбованого на металі. Коли світло падає на об'єкт, значна частина його енергії може взаємодіяти з делокалізованими електронами в металевій плівці або в наночастинках чутливого елемента (тобто з плазмонами), збуджуючи плазмони і таким чином перетворюючи фотон на поверхневий плазмон, при цьому зменшуючи інтенсивність відбитого від поверхні об'єкта світла. ППР може існувати на межі поділу двох середовищ з протилежними знаками діелектричної проникності, наприклад між діелектриком і металом.

Можемо описати поведінку вільних електронів у металі у відповідь на збудження зовнішнім електричним полем за допомогою рівнянь Максвела (враховуючи реакцію середовища):

$$\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{B} = \mu\mu_0\mathbf{H} \quad (1.2)$$

, де \mathbf{D} — вектор електричного зміщення, \mathbf{E} — вектор напруженості електричного поля, \mathbf{P} — вектор поляризації середовища, \mathbf{B} — вектор індукції магнітного поля, \mathbf{H} — вектор напруженості магнітного поля, ϵ і μ — діелектрична і магнітна проникності вакууму, ϵ_0 і μ_0 — відносні діелектрична і магнітна проникності.

Варто зауважити, що при обрахунках рівнянь Максвела використовуємо макроскопічні параметри, тому на досліджувану систему

накладаються певні обмеження. Цю систему наближень можна використовувати якщо міжатомні відстані та довжина вільного пробігу значно менші за довжину хвилі та глибину проникнення електромагнітної хвилі в метал. Наприклад, довжина вільного пробігу для золота становить близько 10 нм [2, с. 39], що приблизно дорівнює оптимальній товщині використовуваної плівки і набагато менше за довжину хвиль видимого спектру. Все ж до розрахунків на основі рівнянь Максвелла слід ставитися з обережністю, одержані значення є ефективними і можуть відрізнятися від розрахунків на основі інших моделей.

Далі користуємось елементарною теорією електропровідності. З розподілу Фермі відомо, що електрони для s-металів заповнюють стани всередині сфери Фермі, тобто стани з енергією нижче за енергію Фермі. Під дією зовнішнього електричного поля електрони набувають дрейфової швидкості, яка визначається напруженістю електричного поля та ефективною масою електрона. А питома електропровідність електрона в цьому випадку становитиме:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*} \quad (1.3)$$

, де n — концентрація електронів у металі, e — елементарний заряд, m_e^* — ефективна маса електрона в досліджуваному металі, τ — час релаксації (середній час між двома зіткненнями).

Звідси можемо дізнатись середній час між актами розсіювання τ . Для золота це значення становить $\tau \approx 3 \times 10^{-14}$ с [2]. Можемо самостійно розрахувати час релаксації для срібла. Атомна маса срібла становить 108 а.о.м., питома вага при кімнатній температурі дорівнює $10,5 \cdot 10^3$ кг·м⁻³, а питома провідність — $6,3 \cdot 10^7$ Ом⁻¹·м⁻¹. Визначаємо концентрацію електронів в матеріалі. $N_e \approx 5,85 \cdot 10^{28}$ м⁻³. І з формули (1.3) розраховуємо час релаксації: $3,8 \cdot 10^{-14}$ с. Оскільки провідність металів має істотну залежність від температури, ми маємо термостабілізувати досліджуваний зразок для експериментального вивчення ППР.

Оскільки ми використовуємо відносно дешеві методи формування кремнієвих нановістер (розглянуто в розділі 2), то в зразку можуть бути присутні значні дефекти, які впливають на точне значення часу релаксації, тому розраховане вище теоретичне значення дає нам лише оцінку порядку середнього часу між актами розсіювання. Ми бачимо, що порядок значення періодичності актів розсіювання відповідає оберненій частоті збуджуючого випромінювання в видимому спектрі, отже резонансний перехід енергії фотонів до електронів можливий у металі, але необхідно враховувати динамічні властивості електронів.

Можемо знайти залежність зсуву електронів від часу під дією змінного електричного поля за допомогою моделі Друде, враховуючи силу в'язкого тертя, яка відповідає за електричний опір:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = -eE(t) \quad (1.4)$$

, де γ — коефіцієнт згасання, а $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ — гармонійна залежність напруженості електричного поля від часу. Розв'язавши це рівняння ми дізнаємось амплітуду між коливаннями, які викликають макроскопічну поляризацію. Підставивши значення поляризації в рівняння Максвела, можемо знайти діелектричну проникність електронного газу:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.5)$$

, де $\omega_p = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ — плазмова частота газу вільних електронів.

Знехтувавши дисипаційним членом $i\gamma\omega$ можемо знайти пікові частоту та довжину хвилі для локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (вважаємо, що $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$ — умови резонансу, а у виразі для довжини хвилі переходимо до показника заломлення $\varepsilon_m = n^2$, де λ_p — довжина хвилі, що відповідає плазмовій частоті):

$$\omega_{max} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_m + 1}} \quad (1.6)$$

$$\lambda_{max} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1} \quad (1.7)$$

Отже, бачимо, що залежність пікової довжини хвилі від показника заломлення має бути приблизно лінійною на оптичних частотах, особливо це видно при малих показниках n [3].

А застосувавши ще й класичну теорію дисперсії Лоренца можемо знайти числове значення плазмонної частоти $\omega_p = 1,37 \cdot 10^{16} \text{с}^{-1}$.

Варто ввести поняття постійної розповсюдження поверхневої плазмової хвилі, що поширюється на межі поділу діелектрика та металу [4]:

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (1.8)$$

, де k — хвильове число вільного простору, $\epsilon_m = \epsilon_{mr} + i\epsilon_{mi}$ — діелектрична константа металу, n_s — показник заломлення діелектрика. На основі рівняння вище можна зробити висновок, що поверхневі плазмові хвилі можуть виникати в матеріалах, для яких справджується нерівність $\epsilon_{mr} < -n_s^2$. У видимому діапазоні хвиль ці умови виконуються декількома металами [5], зокрема сріблом та золотом, які використовуються найчастіше. На поверхні срібла поверхнева плазмонна хвиля мало ослаблена, демонструє високу локалізацію електромагнітного поля в діелектрику та більш чутливе до зміни показника заломлення світла в зразку, проте срібло швидко окислюється і втрачає свої властивості. Золото в свою чергу має високу стабільність та стійкість до окиснення, але воно має недостатню чутливість до зміни діелектричних властивостей досліджуваного матеріалу, ППР на його поверхні слабший, резонансні піки плавніші, отже воно дає менш точні результати детектування.

В [2] була розрахована дисперсійна крива (рис 1.1), яка показує залежність частоти коливань плазмону від постійної розповсюдження. Бачимо, що для малих значень постійної розповсюдження крива наближається до прямої, яка описує дисперсію світла у вільному просторі, а для великих значень β асимптотично наближається до значення $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. Варто

також зауважити, що поверхневий плазмон не може випромінюватись у середовище, оскільки його постійна розповсюдження завжди більша за постійну розповсюдження світла за певної частоти.

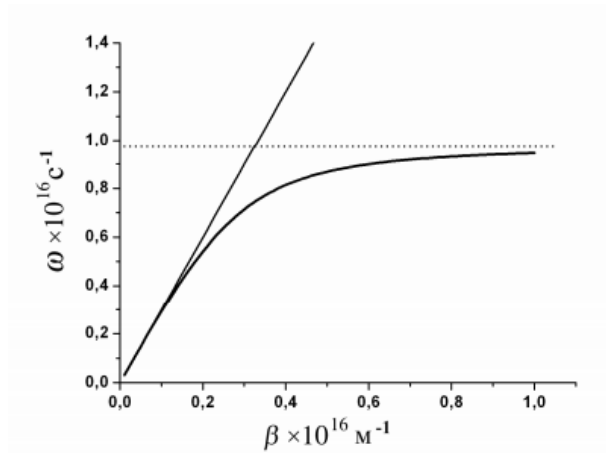


Рис 1.1 Дисперсійна крива коливань електронної плазми для золота [2]

1.1.2. Плазмон

Частинки, які беруть участь у виникненні ППР називають плазмонами. Вони утворюються в результаті колективних коливань вільних електронів відносно іонів в провідниках та напівпровідниках або на їхній поверхні і є квазічастинками. Такі коливання плазмону можна розглядати як механічні коливання електронного газу, коли присутність зовнішнього електричного поля викликає зміщення електронного газу відносно нерухомих іонних ядер. Нас цікавлять поверхневі плаزمони (поверхневі поляритони плазмонного типу), які являють собою хвилі змінної щільності поверхневого заряду.

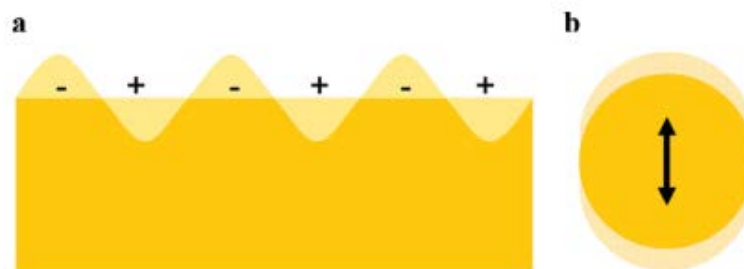


Рис 1.2 Поверхневі плаزمони: а) протяжний, б) локалізований [3]

Поверхневі плазмони (рис 1.2) бувають протяжні та локалізовані. Протяжні з'являються на поверхні тонких металевих плівок. Ми детальніше розглядаємо локалізовані — плазмони, які локально коливаються навколо наночастинки. Наночастинки при цьому поводять себе як електричні диполі — нанорезонатори. Під їхнім впливом речовина, з якими вона контактує, виявляє нові фізичні властивості. При наявності ЛППР ця речовина також може впливати на властивості наночастинок [5]. Для ЛППР довжина падаючого світла набагато більша ніж наночастинки, з якими воно взаємодіє. Електричні поля біля ЛППІ значно посилюються, вони найбільші на поверхні і експоненційно спадають з відстанню.

1.1.3. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс

Спостереження ЛППР потребує використання спеціально виготовлених структур з наночастинками благородних металів. Наночастинки можуть бути нанесені на субстрат двома способами знизу вгору та згори вниз. Нанесення згори вниз потребує використання складних і дорогих методів, таких як літографія. Ми використовуємо техніку знизу вгору, яка передбачає використання хімічних реакцій, що призводить до менш ідеальної структури, проте доступнішої.

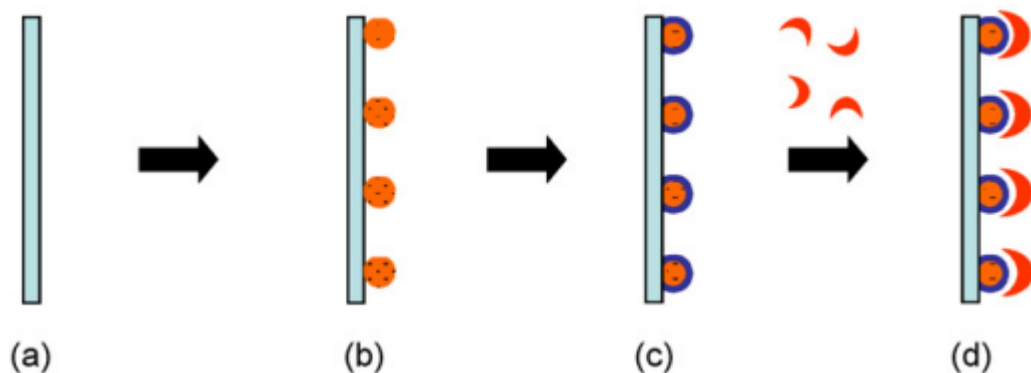


Рис 1.3 Схема механізму детектування за допомогою ЛППР для біосенсору основанийому на зміні індексу заломлення: а) вибір підкладки, б) приєднання металевих наночастинок, с) модифікація металевих наночастинок за допомогою сенсорного фрагменту, d) приєднання аналіту [6]

На рис 1.3 зображений приклад використання ЛППР у біосенсоріці. Після нанесення на субстрат наночастинок металу та додавання сенсорного фрагменту до структури приєднується речовина із досліджуваного розчину, яку ми детектуємо за рахунок зсуву спектрального піку ЛППР, через біологічні взаємодії на поверхні наночастинок.

Для ЛППР можемо домогтися більшої варіативності оптичних властивостей ніж для протяжних плазмонів, оскільки можемо змінювати розмір, розташування, форму наночастинок, на поверхні яких з'являються плазмони. Він потребує набагато простіших і дешевших приладів, а також вирізняється більшою чутливістю (протяжний ППР може використовуватися до фемтомолярних діапазонів, в той час як локалізований ППР — до зептомолярних) [7]. Проте стабільність сигналу залежить від стабільності частинки, а відтворюваності структури не завжди легко досягти [8].

Використання явища ППР має свої обмеження. Коли аналізуємо малі молекули стає важко розрізнити справжній сигнал та шум. До того ж, хоч метод і потребує малої кількості невідомої речовини для детектування, але потребує суворої стандартизації, при якій використовуються дорогоцінні аналіти або ліганди. Використання в'язких зразків також можуть бути обмеженими [9].

1.2. Теорія гарячих електронів

Гарячі носії заряду — це носії заряду у нерівноважному стані з більшою енергією, ніж у стані теплової рівноваги. Зазвичай висока температура, ультрафіолетове світло та сильні електричні поля збуджують або вилучають гарячі носії. Але поверхневий плазмонний резонанс унікальний для збудження «гарячих» носіїв. Розпад локалізованих поверхневих плазмонів на електромагнітні хвилі спостерігається як розсіювання падаючого світла наночастинок. І зразки з маленькими наночастинками (діаметр менше за 40нм) здатні генерувати відносно високий

плазмон-індукований струм. З одного боку розпад плазмонів може розсіювати енергію фотонів, перетворюючи її на тепло, але енергія розпаду також може бути передана електронам поблизу, що робить їх «гарячими». Такий електрон може бути транспортований дрейфом до протилежного електрода установки, забезпечуючи цим плазмон-індукований струм. І «гарячі» електрони, і «гарячі» дірки беруть участь у появі цього струму. Дослідження переважно проводяться саме на «гарячих» електронах, оскільки електрони набагато легше виміряти і вони все одно пов'язані з дірками. До того ж «гарячі» електрони роблять більш значний внесок у струм ніж «гарячі» дірки [10]. Хоч плазмонних «гарячих» електронів багато і вони мають високі рівні енергії, але вони короткоживучі.

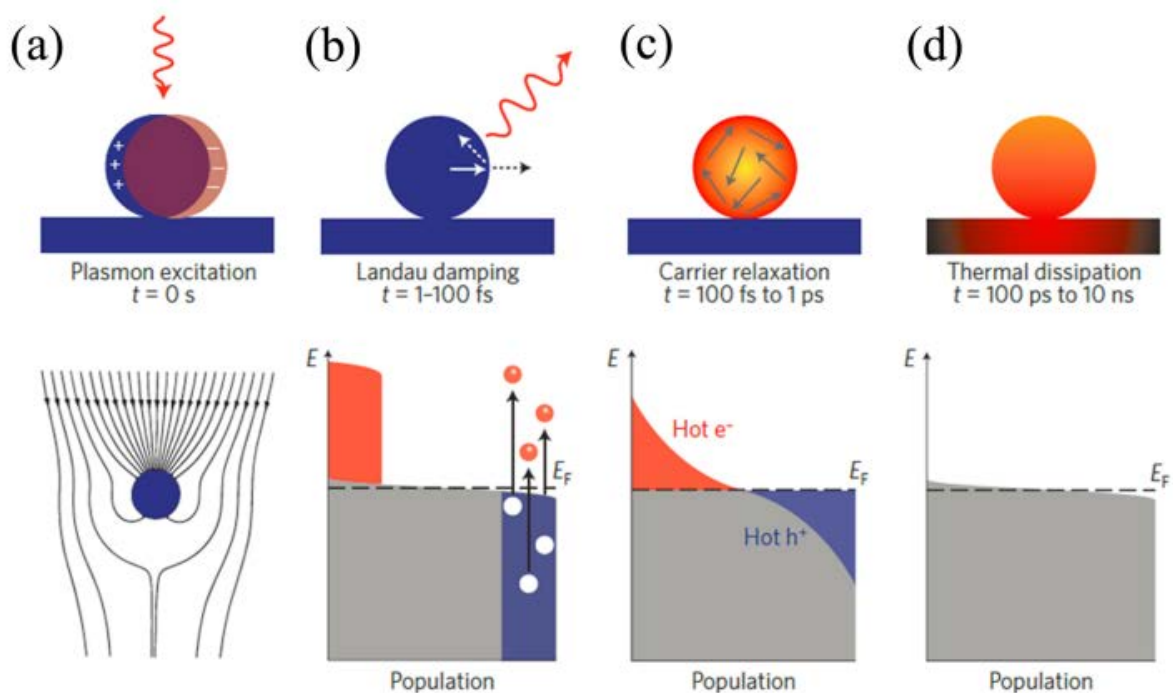


Рис 1.4 Збудження та дефазування плазмону в наночастинках металу; сіра зона — населеність електронних станів, оранжева і синя області — «гарячі» електрони та дірки відповідно [11]

На рис. 1.4 бачимо процеси, які відбуваються в металевих наночастинках при ППР. Спочатку локалізований поверхневий плазмон збуджується, що посилює поглинання світла (рис 1.4, а). Згодом плазмон може дефазувати (механізм, який відновлює класичну поведінку квантової системи) без випромінювання через затухання Ландау, генеруючи при цьому

«гарячі» електронно-діркові пари (рис 1.4, b). Електрони з зайнятих енергетичних рівнів збуджуються вище енергії Фермі, а потім через процеси електрон-електронного розсіювання перерозподіляють свою енергію електронам з нижчою енергією (рис. 1.4, c). Далі взаємодія між «гарячими» електронами та фононами призводить до підвищення температури і виділення тепла (рис. 1.4, d).

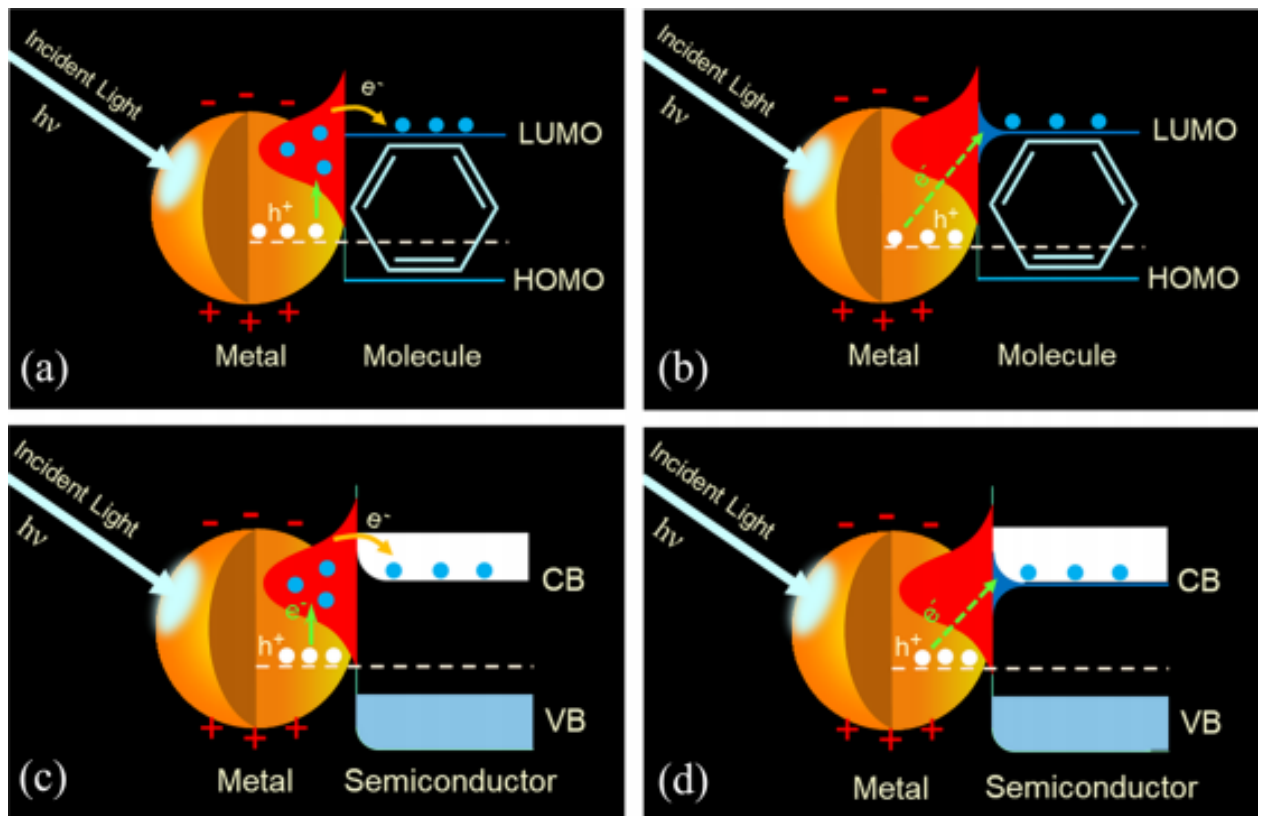


Рис 1.5 Перенесення «гарячих» електронів: а) непряме та б) пряме перенесення до адсорбанту; с) непряме та d) пряме перенесення до напівпровідника [11]

Коли металеві наночастинки безпосередньо приєднані до напівпровідника або адсорбанту, «гарячі» електрони можуть бути перенесені до них перед перетворенням в тепло. Існує два механізми транспорту «гарячих» електронів: прямий і непрямий. Непрямий шлях перенесення має дуже низьку ефективність, оскільки тоді «гарячий» електрон спочатку генерується в металі, а потім інжектується в напівпровідник або адсорбант. Такому процесу заважає швидка релаксація через електрон-електронне розсіювання та енергетичний бар'єр на межі розподілу. Непряма передача

зображена на рис 1.5 (a), (c). При прямому ж перенесенні (рис 1.5 b, d) «гарячі» електрони безпосередньо генеруються на гібридизованих орбіталях через демпфування Ландау, що дозволяє уникнути втрат енергії [11].

1.3. Біосенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу

Біосенсорика на основі ППР активно розвивається в останні десятиліття. Традиційно ці біосенсори використовують спектроскопічні методи, які вимірюють біологічні взаємодії в розчині або на поверхні біосенсору. Класична архітектура для таких біосенсорів зображена на рис 1.6. До тонкої металевої плівки, яка нанесена на прозору призму, прикріплюють високо специфічні ліганди, які потім захоплюють молекули досліджуваного аналіту. Плівка опромінюється світлом через призму і відбиває його на детектор. Такий самий механізм отримання спектрів використовується у структурі, яка проявляє ЛППР з рис 1.3. Залежно від біологічних процесів що відбуваються на поверхні плівки показник заломлення змінюється, що і детектується. На виході отримуємо серію спектрів випромінювання, які поступово зміщуються. Так можемо детектувати, наприклад, коронавірус [8].

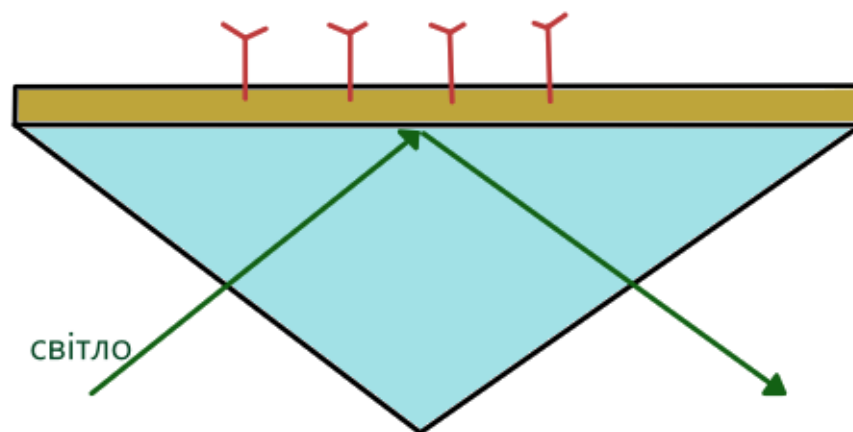


Рис 1.6 Структура біосенсору на основі поверхневого плазмонного резонансу

Переважно детектування за допомогою ППР засноване на вимірюванні зміни показника заломлення залежно від часу або відносної інтенсивності від довжини хвилі [12, 13, 14]. Це оптичні методи, які часто потребують специфічного обладнання. Проте проводяться дослідження в зменшенні установки до одного маленького комплексного приладу [15]. Також ці методи потребують додаткових лігандів, які мають бути дуже специфічними, бо ЛППР структура сама по собі не є специфічною. Тому використаний в роботі метод потребує мінімального обладнання та не користується лігандами.

Розділ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Виготовлення кремнієвих наноструктур

Для виготовлення обох структур за основу була використана одностороння полірована кремнієва підкладка з р-типом провідності, кристалографічною орієнтацією (100), питомий опір якої становить 6,37-8,62 Ом·см.

2.1.1. Кремнієві пластини з частинками золота

При виготовленні кремнієвих пластинок з наночастинками золота на вищезгадану підкладку вакуумним напиленням було нанесено золоту плівку товщиною $d = 4$ нм. Для формування наночастинок золота було проведено відпал при температурі $T = 460$ С тривалістю 1 година.

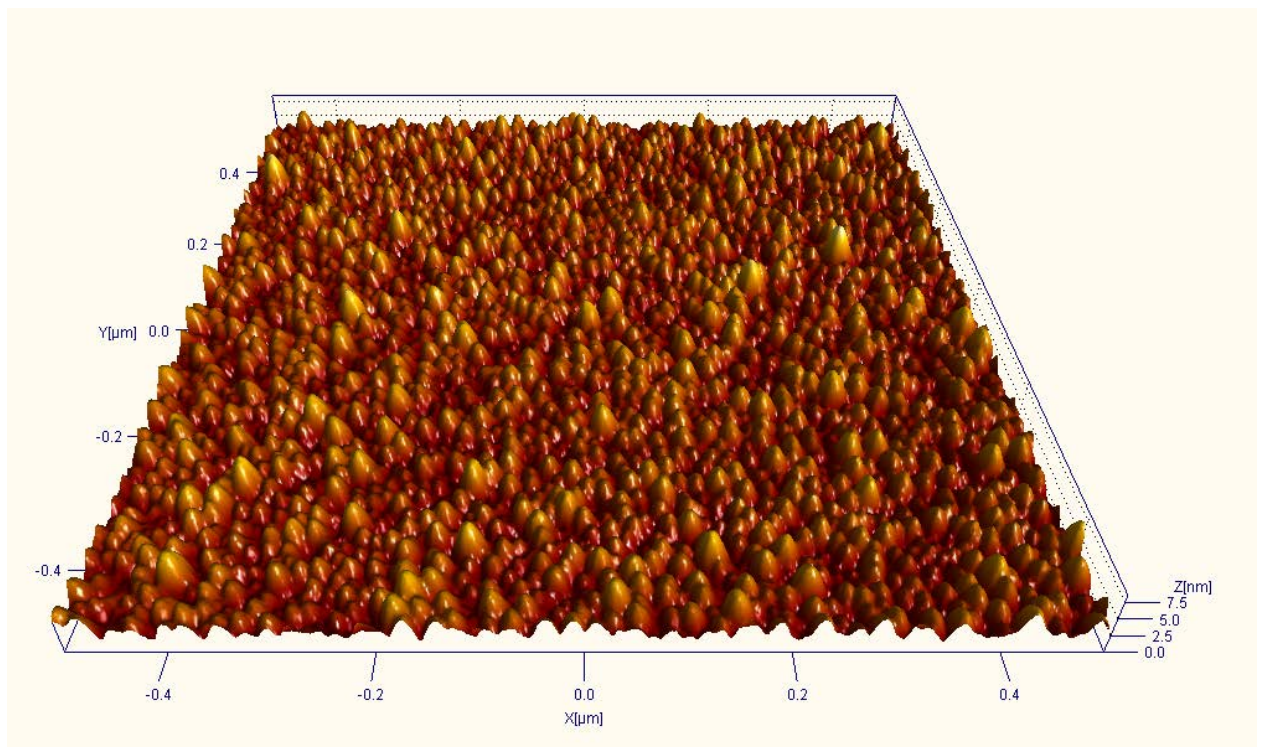


Рис 2.1 АСМ зображення кремнієвої нанопластики з наночастинками золота

Для аналізу структури поверхні плівки з наночастинками золота була використана атомно-силова мікроскопія (АСМ), зображення якої представлено на рис 2.1. На рис 2.2 бачимо аналіз АСМ зображення зразку: середній розмір золотих наносфер становить 13,6 нм, а середня висота близько 3,5 нм. При аналізі АСМ реєстрації нановключень враховано величину прикладного уширення:

$$L_{spread} = 2\sqrt{2Rh} \quad (2.1)$$

, де R — радіус заокруглення вершини зонду ($R = 10\text{нм}$), h — висота нановключення.

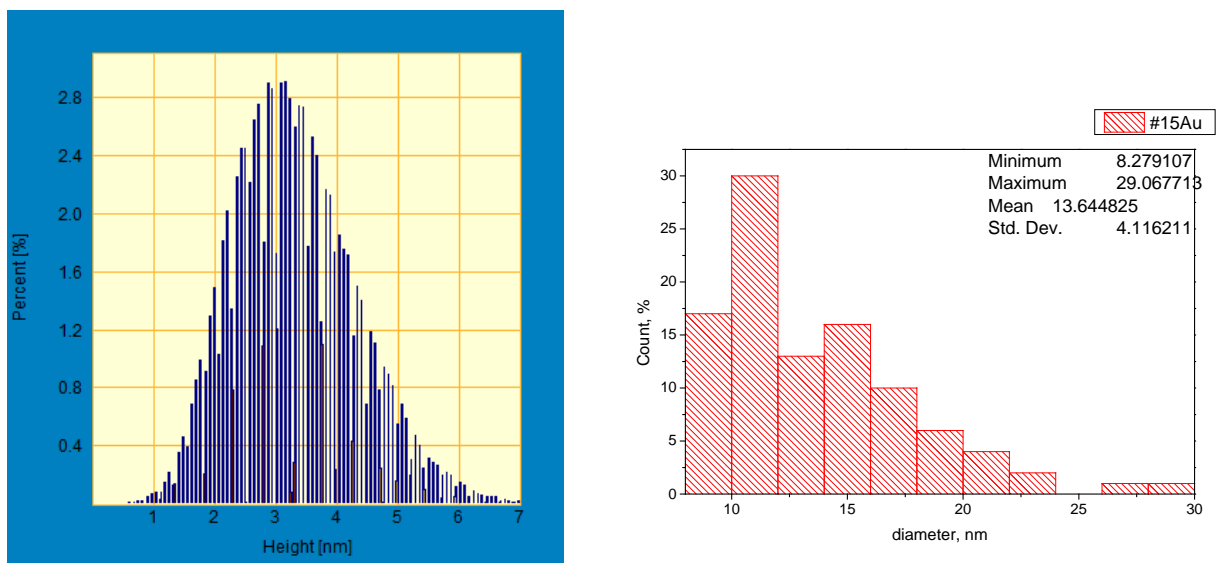


Рис 2.2 Аналіз розмірів золотих наносфер на кремнієвій пластині

2.1.2. Кремнієві нановістря з частинками срібла

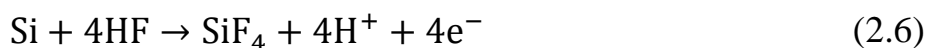
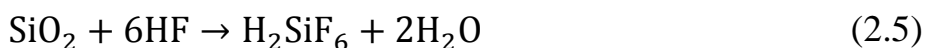
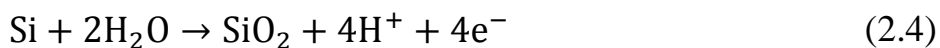
Для виготовлення кремнієвих нановістр з частинками срібла користуємось методом метал-каталітичного травлення. Формування такої структури можна розділити на декілька етапів:

1 Etan: Очищення та підготовка зразка. Зразки послідовно очищали в ізопропіловому спирті протягом 2 хв, деіонізованій воді (5 хв) та 10% розчині HF (з часом очищення 2 хв для зняття природної оксидної плівки з кремнієвої пластини). З подальшим промиванням в деіонізованій воді.

2 *Etap*: Електрохімічне осадження наночастинок срібла. Оптимальні режими осадження були визначені в [16]. При кімнатній температурі зразки занурювали у розчин, що містить 40% HF (4,6 мл), 99% AgNO₃ (0,034 г) та 35,4 мл H₂O на 50 с (зразок 2023_30min) та 53 с (зразок 2023_15min). Електрохімічне осадження срібла на кремній у розчині HF, що містить іони Ag⁺, ґрунтується на реакції гальванічного переміщення, в якій на поверхні кремнію відбуваються два одночасні процеси. На катоді відбуваються реакції:



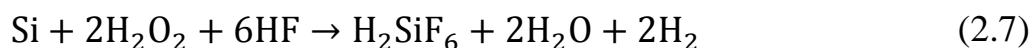
Анодні реакції:



Осаджені при катодній реакції наночастинок срібла діють як маска [17].

3 *Etap*: Каталітичне травлення кремнію. Для травлення використовували розчин HF:H₂O₂:H₂O. Цей розчин містив 35,12 мл H₂O, 0,28 мл H₂O₂ і 4,6 мл 40% HF. Травлення проводили при кімнатній температурі протягом 15 та 30 хв.

Частинки металу на поверхні кремнію служать каталізаторами, що збільшують швидкість травлення при додаванні до HF/H₂O₂. Поверхня металевої частинки, яка контактує з травильним агентом виступає катодом, прискорюючи відновлення H₂O₂ за рахунок поглинання іонів водню (H⁺) та електронів. А та поверхня срібла, яка контактує з кремнієм, є анодом і прискорює окислення кремнію. Хімічна реакція травлення виглядає так:



Були використані концентрації 0,008М AgNO₃ та 2,58М HF. Результати експерименту показали, що таких концентрацій реагентів достатньо для осадження достатньої кількості металевих наночастинок і виникнення плазмон-індукованого струму.

Процес травлення сильно залежить від концентрації перекису водню. Оптимальними концентраціями H_2O_2 є 0,3-0,6М. При значно менших концентраціях перекису водню не вистачає для утворення довгих помітних нанодротів, при значно вищих — також не бачимо нанодротів, поверхня кремнію лише стає поруватою. При трохи менших або трохи більших за ідеальні концентраціях через вплив Ван Дер Ваальсових взаємодій нанодроти перестають бути строго вертикальними [18, 19]. При виготовленні досліджуваних структур травлення відбувалося при концентрації перекису водню 0,3М.

Структура кремнієвих нановістер з металевими наночастинками має низький коефіцієнт відбивання, що дозволяє світлу краще потрапляти в область просторового заряду, це призводить до збільшення ККД експерименту [20].

Морфологію витравлених зразків та розміри нанодротів можна визначити за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM: модель LEO440UP, Hitachi - 4800). SEM зображення отриманих структур представлено на рис 2.3 та рис 2.4.

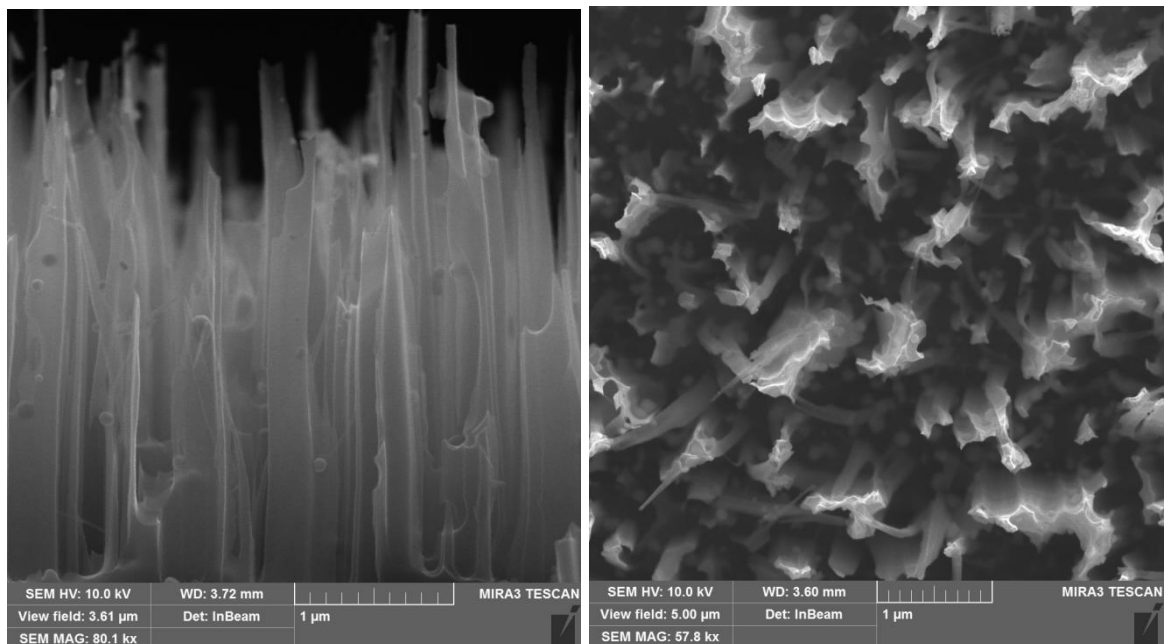


Рис 2.3 SEM зображення Si ННК з наночастинками Ag з часом осадження на другому етапі $t = 50$ с і часом травлення на третьому етапі $t = 30$ хв

Зразок 2023_30min (рис 2.3), час осадження якого становив 50 с, а час травлення — 30 хв, вдалий, з довгими нановістрями та помітними срібними наночастинками. Ця отримана структура проявляє локалізований поверхневий плазмонний резонанс при освітленні лазером. Зразок 2023_15min зображений на рис 2.4. Осадження проводилось 53 с, а процес травлення тривав 15 хв. Бачимо, що нановістря короткі, срібних частинок майже немає, структура не підходить для детектування глюкози. Очевидно це відбулось через недостатній час травлення.

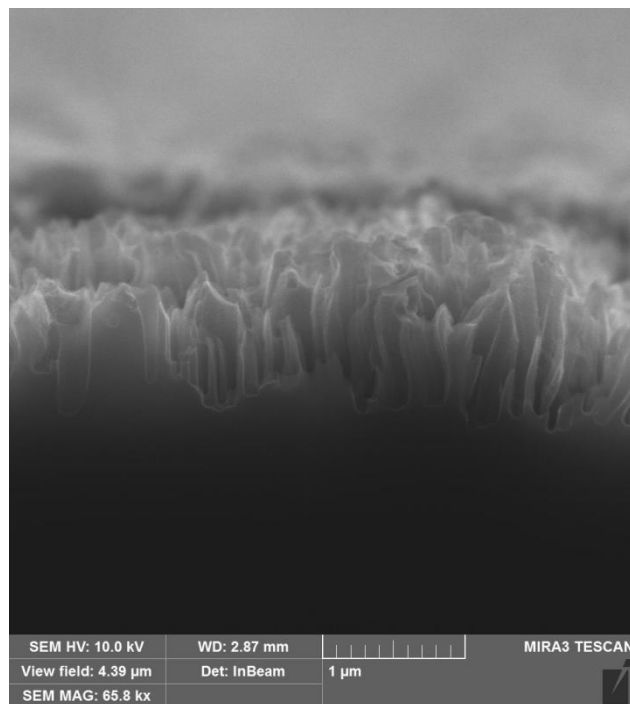


Рис 2.4 СЕМ зображення Si ННК з наночастинками Ag з часом осадження на другому етапі $t = 53$ с і часом травлення на третьому етапі $t = 15$ хв

2.2. Виготовлення розчину глюкози

При виготовленні розчину глюкози були використані деіонізована вода та розчин глюкози 50 мг/мл (в 1 мл розчину — 50 мг глюкози). В мідну комірку з 40 мл води поступово додавали глюкозу, збільшуючи молярну концентрацію глюкози.

Молярні концентрації виготовлених розчинів глюкози були розраховані за формулою:

$$C = \frac{v}{V_{p-ny}} = \frac{m}{MV_{p-ny}} = \frac{0,05 * V_{glc}}{180 * (V_B + V_{glc})} \quad (2.8)$$

, де V_{glc} — об'єм вихідного розчину глюкози (50 мг/мл) в мілілітрах, V_{p-ny} — об'єм досліджуваного розчину в літрах, M — молярна маса глюкози — 180 г/моль.

Також розрахована мільйонна частка в ppm (мг/кг) для зручного представлення точності експерименту. Величина була визначена за формулою:

$$\text{Мільйонна частка} = \frac{50 * V_{glc}}{V_{p-ny} * \rho_{p-ny}} \quad (2.9)$$

, де V_{glc} — в мілілітрах, V_{p-ny} — в літрах, ρ_{p-ny} — густина досліджуваного розчину глюкози, яку беремо рівною 1 мл/г з міркувань, що концентрації глюкози дуже малі (<1%), а отже мало впливають на загальну густина розчину.

Таблиця 2.1 Розрахунок молярної концентрації та пропромиле глюкози в розчинах

V_{p-ny} , мл	V_{glc} , мл	C , моль/л (М)	Мільйонна частка, ppm (мг/кг)
42,5	2,5	0,016	2941
45,3	5,3	0,032	5850
48,5	8,5	0,049	8763
52,2	12,2	0,065	11686
56,4	16,4	0,081	14539
2,125	0,125	0,016	2941
2,265	0,265	0,032	5850

2.3. Експериментальна установка та методика вимірювання

При вимірюваннях досліджувана кремнієва наноструктура поміщається в воду або розчин глюкози в ізольовану та герметично закриту від витікання комірку з мідними електродами (рис 2.5, 3, рис 2.6, 3 та 5).

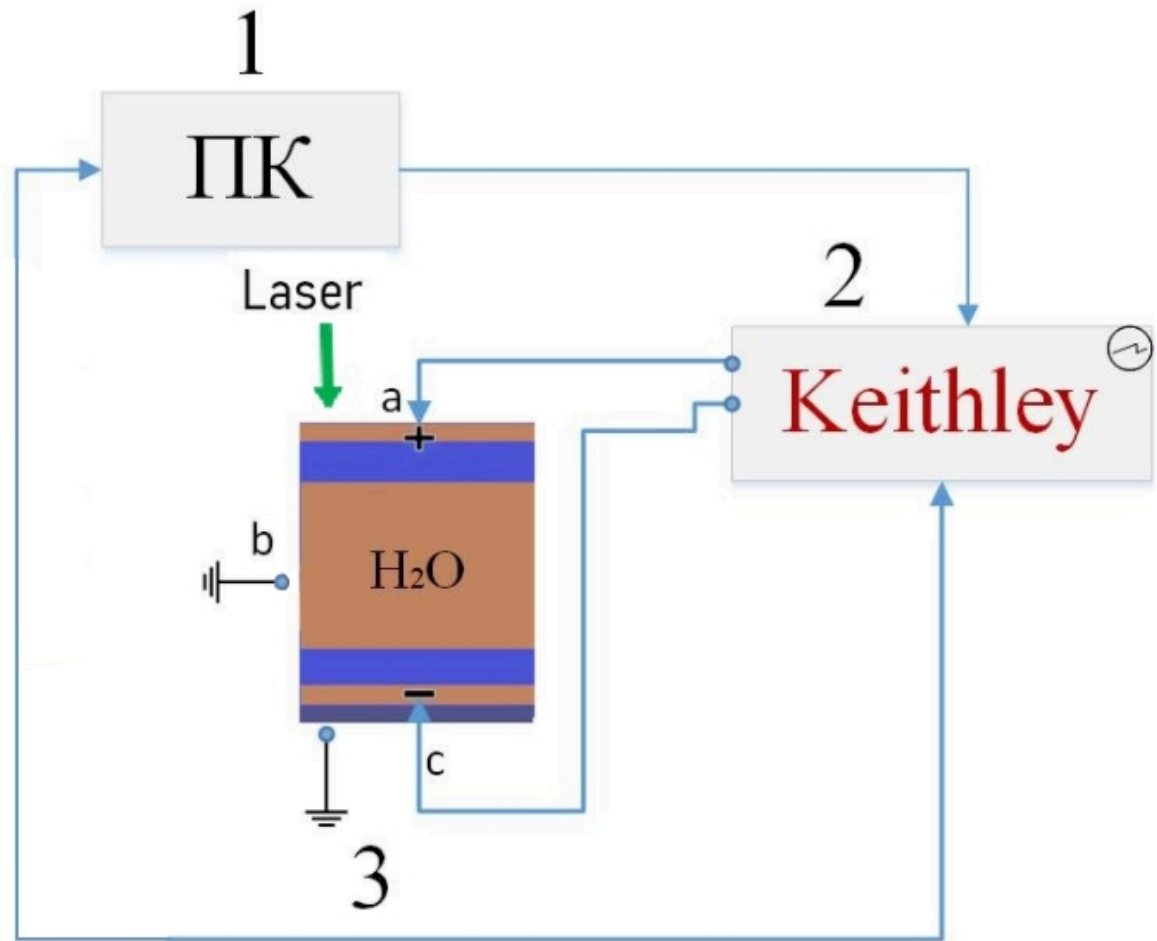


Рис 2.5 Блок-схема установки для вимірювання плазмон-індукованого струму. 1. Персональний комп'ютер, 2. Пікоамперметр Keithley, 3. Вимірювальна комірка, яка складається з: а) верхній мідний електрод, б) центральний мідний електрод, який можна заземлити, с) нижній мідний електрод, який можна заземлити

Комірка періодично опромінюється лазером (рис 2.6, 4), який нерухомо закріплений над нею тримачем. Вимірювання згенерованого в комірці плазмон-індукованого струму відбуваються автоматизованим амперметром

Keithley-6485 (рис 2.5, 2, рис 2.6, 2). Пікоамперметр Keithley-6485 ($5\frac{1}{2}$ розрядний) поєднує в собі чутливість з підвищеною швидкістю і надійною конструкцією, він не тільки вимірює струм, а й виступає джерелом напруги. Далі сигнал від амперметра зчитується і записується комп'ютером, який обладнаний аналогово-цифровим перетворювачем.

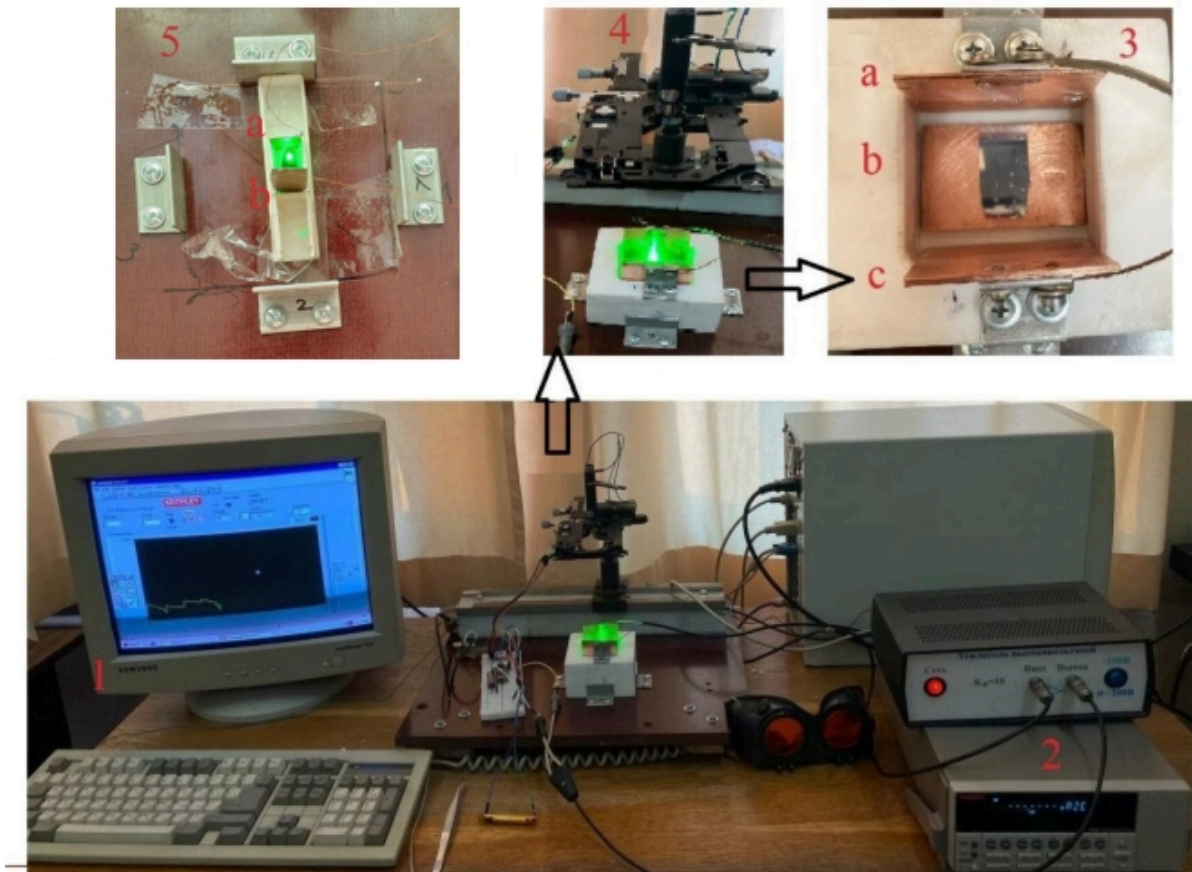


Рис 2.6 Зображення установки для вимірювання плазмон-індукованого струму. 1. Персональний комп'ютер, 2. Пікоамперметр Keithley, 3. Велика вимірювальна комірка, яка складається з мідних: а) верхній електрод, б) центральний електрод, який можна заземлити, с) нижній електрод, який можна заземлити, 4. Лазер, 5. Мала вимірювальна комірка з а) верхнім та б) нижнім мідними електродами

Вимірювання проводились при кімнатній температурі, використовувалися дві комірки: велика (рис 2.6, 3) з розмірами $5 \times 4,5 \times 2,5$ см та мала (рис 2.6, 5) розміром $2 \times 1 \times 1,3$ см. Освітлення проводилось діодним лазером з довжиною хвилі 532 ± 10 нм з потужністю до 1000мВт.

Умови проведення експерименту для великої комірки:

1. Верхній електрод підключений до + (рис 2.6, 3a).
2. Центральний електрод відключений (рис 2.6, 3b).
3. Нижній електрод підключений до — (рис 2.6, 3c).
4. Об'єм деіонізованої води 40 мл, об'єми досліджуваних розчинів глюкози змінюються в межах 42,5-56,4 мл.

Умови проведення експерименту для малої комірки:

1. Верхній електрод підключений до — (рис 2.6, 5a).
2. Нижній електрод підключений до + (рис 2.6, 5b).
3. Об'єм деіонізованої води 2 мл, об'єми досліджуваних розчинів глюкози 2,12-2,26 мл.

Алгоритм проведення експерименту:

1. Горизонтально розміщуємо досліджуваний зразок в комірку.
2. Додаємо деіонізовану воду в комірку.
3. Вимірюємо та зберігаємо на ПК ВАХ досліджуваної структури при фіксованій позиції лазера до 8 В з кроком 0,05 В. Освітлення лазером відбувається в проміжок з 2 В до 4 В та з 6 В до 8 В. В інші проміжки лазер закритий непрозорою перешкодою.
4. Додаємо в комірку певну кількість вихідного розчину глюкози 50 мг/мл (об'єми та отримані концентрації записані в таблиці 2.1).
5. Повторюємо пункти 3-4 декілька разів.

Розділ 3

АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Всі експериментальні дані були оброблені у програмі OriginPro 2022.

3.1. Залежність відгуку від позиції лазера

Було знято ВАХ кремнієвих нановістер з частинками срібла (зразок 2023_30min) в різних вимірювальних точках у великій комірці з 50 мл води (рис 3.1). Перша точка знаходиться ближче до верхнього мідного електроду (рис 3.2, зліва), друга точка в центрі комірки (рис 3.2, центр), третя точка — біля нижнього електроду (рис 3.2, справа).

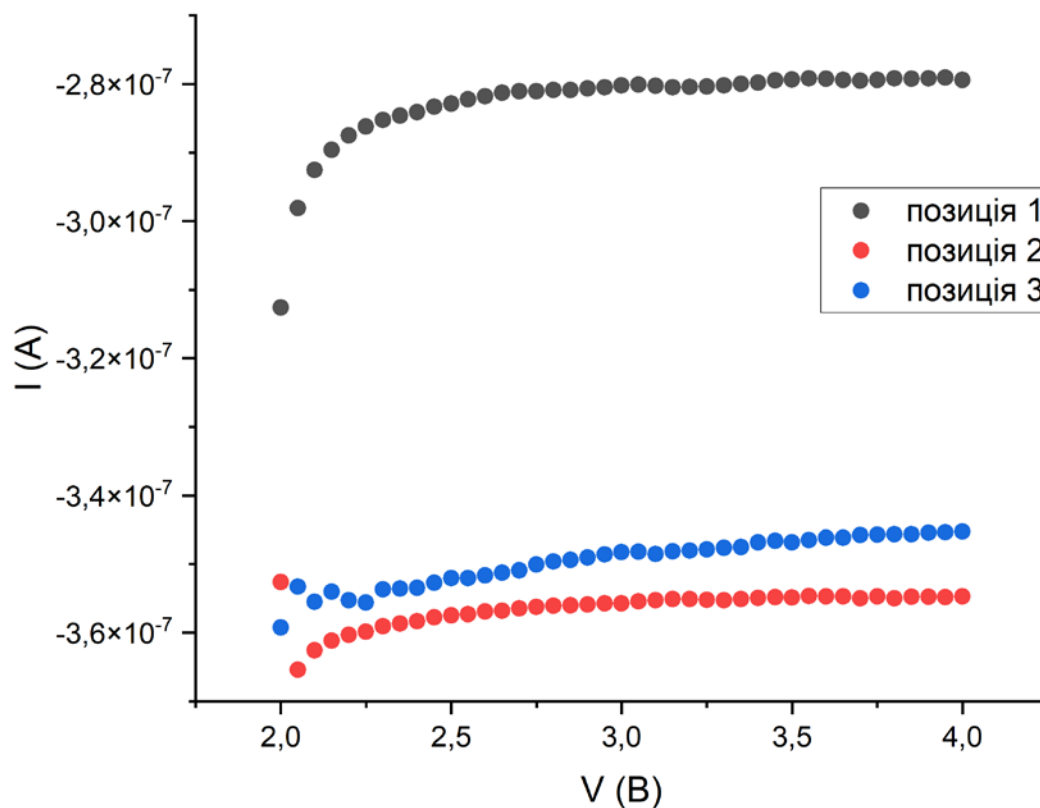


Рис 3.1 Порівняння ВАХ кремнієвих нановістер з частинками срібла при освітленні лазером в різних положеннях

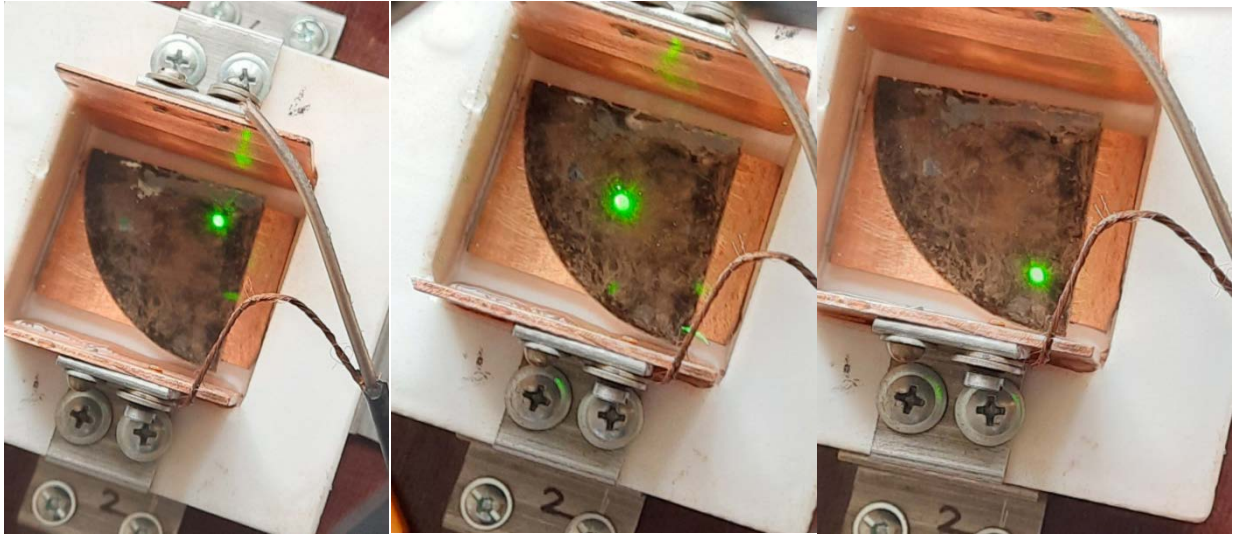


Рис 3.2 Зображення положень лазера на пластинці: позиція 1 (зліва), позиція 2 (центр), позиція 3 (справа)

З рис 3.1 бачимо, що сила струму залежить від точки, яка освітлюється лазером. Це відбувається через неоднорідність зразку, кількість наночастинок срібла різна в кожному положенні. Тому в подальших вимірюваннях лазер і зразок закріплені так, щоб освітлювалась одна й та сама вимірювальна точка.

3.2. Струм і концентрація глюкози для нановістер

На рис 3.3 представлені вольт-амперні характеристики кремнієвих нановістер з частинками срібла (зразок 2023_30min) у великій комірці для різних концентрацій глюкози і з періодичним освітленням лазером. Через особливість підключення контактів струм від'ємний, тому будемо говорити про зміни в силі струму по модулю. Бачимо, що при освітленні лазером струм збільшується, як і було очікувано через ЛППР і гарячі електрони. При зміні режиму роботи установки (ввімкнення або вимкнення лазера) спостерігаємо відхилення ВАХ від лінійної залежності через стабілізацію приборів. Також струм збільшується при збільшенні концентрації глюкози, що бачимо детальніше на рис 3.4. Це відбувається, тому що глюкоза впливає на показник заломлення середовища, а отже й на властивості ЛППР:

плазмонний резонанс зсувається і це може сприяти збільшенню поглинання енергії світла. Також бачимо, що переходячи від концентрації 0,032М до 0,065М струм за модулем збільшується стрибкоподібно. Це може відбуватись через досягнення певної критичної концентрації, коли глюкоза починає активно взаємодіяти з досліджуваною структурою.

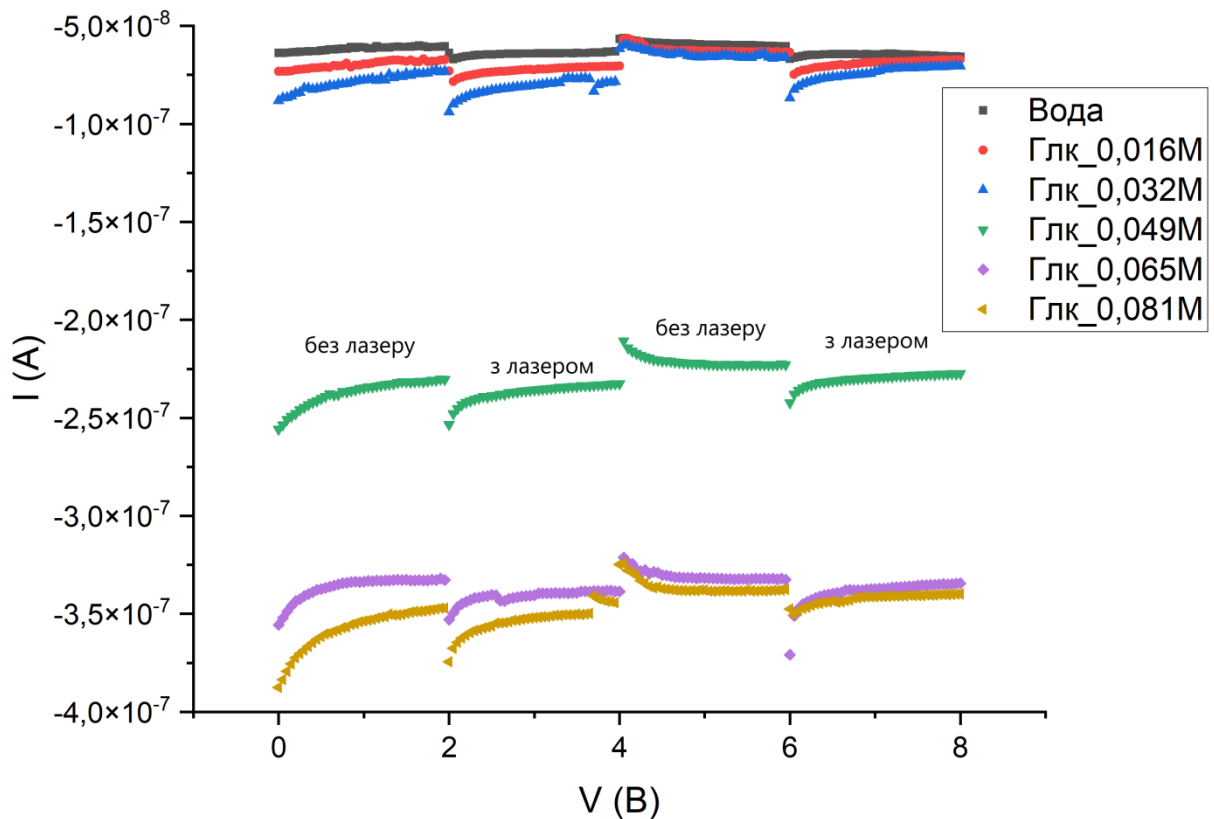


Рис 3.3 ВАХ кремнієвих нановістер з частинками срібла при періодичному освітленні лазером для різних молярних концентрацій глюкози у великій комірці (верхній електрод підключений до +, нижній до —, центральний відключений)

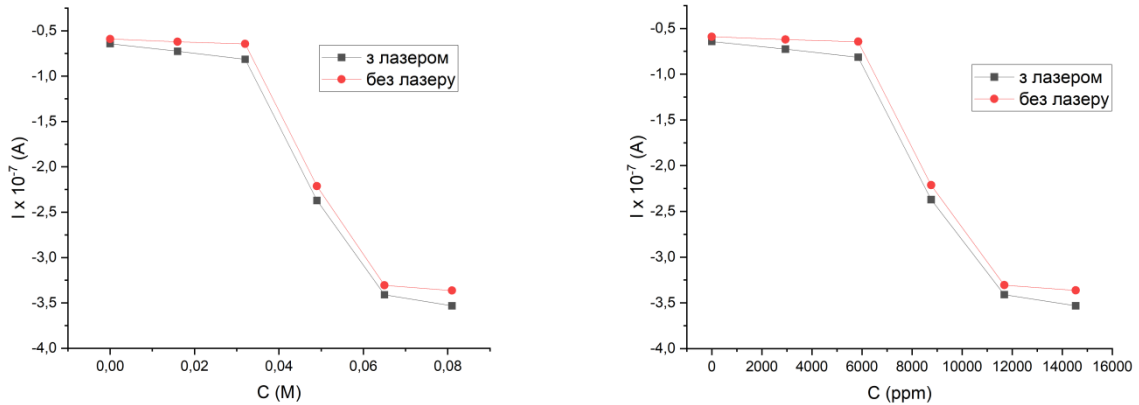


Рис 3.4 Залежність струму від концентрації глюкози в розчині

На рис 3.5 зображені вольт-амперні характеристики кремнієвих нановістер з частинками срібла (зразок 2023_30min) для різних концентрацій глюкози і з періодичним освітленням лазером, але вже у малій комірці. Через особливість підключення електродів струм додатній. В загальному бачимо, що для неї справджуються ті ж твердження, що і для великої комірки, проте відгук струму більший через малі розміри комірки. Досліджувана кремнієва структура майже повністю заповнювала комірку і була близько до електродів, а електричне поле найбільше біля локалізованого поверхневого плазмону і спадає експоненційно з відстанню, що і забезпечило збільшення струму в 4 рази. Тому можемо зробити висновок, що мала комірка більше підходить для детектування, через менший, а отже дешевший, зразок, меншу кількість необхідного досліджуваного розчину та сильніший струм.

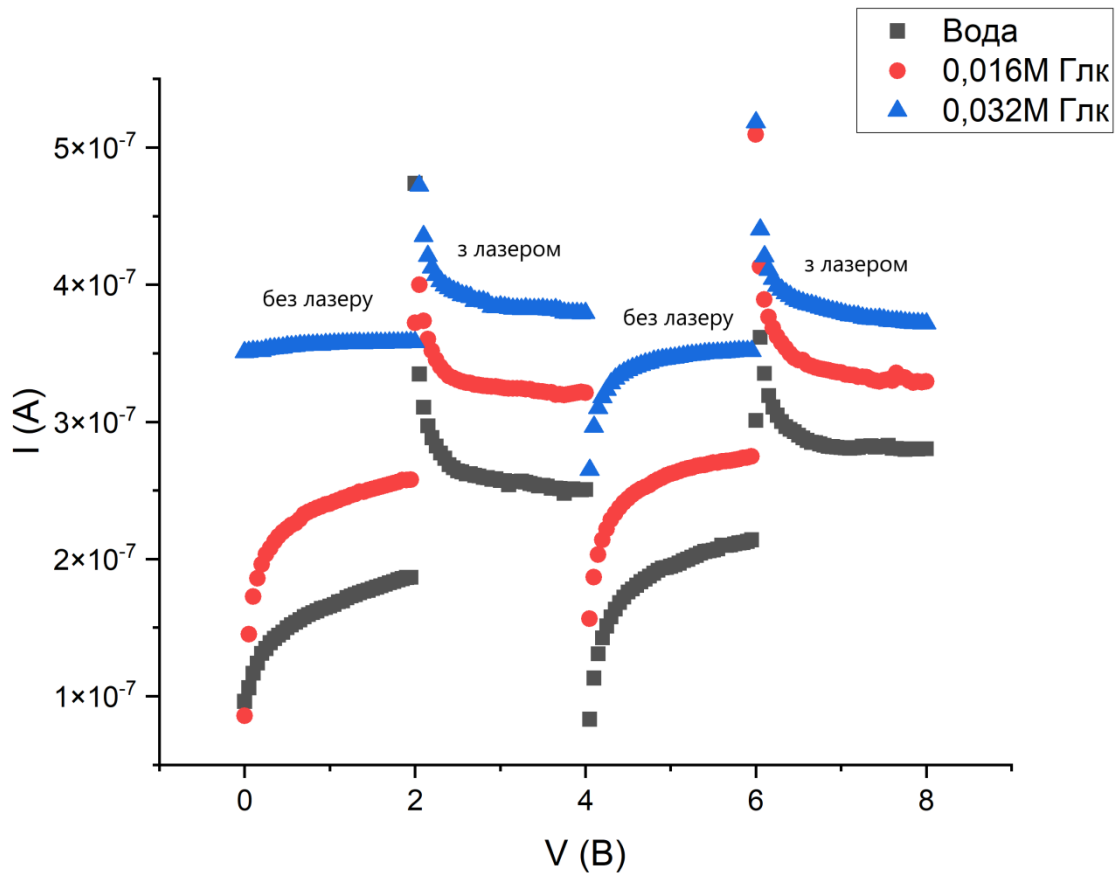


Рис 3.5 ВАХ кремнієвих нановістер з частинками срібла при періодичному освітленні лазером для різних молярних концентрацій глюкози у малій комірці (верхній електрод підключений до $-$, нижній до $+$)

3.3. Детектування глюкози за допомогою нанопластилини з золотом

Була досліджена ВАХ кремнієвої пластини з наночастинками золота (рис 3.6). Пластина має великі відбивні властивості, тому не проявляє ППР лише у деіонізованій воді або у 0,016М розчині глюкози, проте при збільшенні концентрації глюкози гарячі електрони вириваються помітніше та детектування стає можливим. Це відбувається через те, що золото менш чутливе до поверхневого плазмонного резонансу.

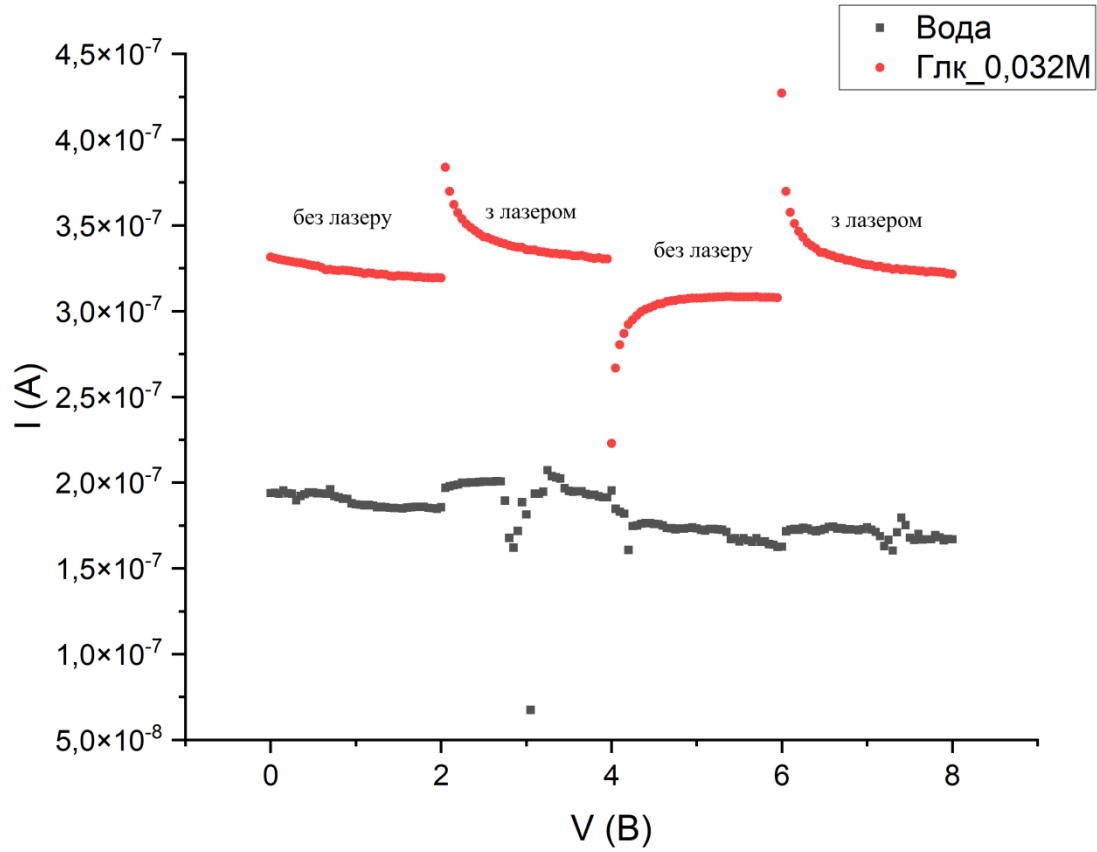


Рис 3.6 ВАХ кремнієвої пластини з частинками золота при періодичному освітленні лазером у воді та у розчині 0,032М розчині глюкози у малій комірці

ВИСНОВКИ

Плазмон-індукований струм виникає при опроміненні світлом з видимого спектру зразку з наночастинками благородних металів і ґрунтується на основі явищ локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та «гарячих» носіїв заряду. У роботі було вивчено механізм виникнення цих явищ та деякі їхні властивості.

Були виготовлені кремнієва нанопластинка з наночастинками золота за допомогою відпалу та кремнієві нановістря з наночастинками срібла методом метал-каталітичного травлення. Ці методи дешеві, прості і ефективні, тому можуть бути використані в серійному виробництві.

Були виміряні вольт-амперні характеристики досліджуваних кремнієвих структур в водних розчинах глюкози, виявлено властивості плазмонного резонансу у структур та з'ясовано, що сила струму зростає зі збільшенням концентрації глюкози, проте супроводжується взаємодіями глюкози і досліджуваних сенсорів, що впливає на залежність струму. З цього робимо висновок, що метод плазмон-індукованого струму потребує суворої стандартизації, а через неоднорідність структур і певну їхню унікальність у випадку з кремнієвими нановістряма стандартизувати необхідно кожен виготовлену структуру. Варто враховувати, що доцільніше використовувати вимірювальну комірку малих розмірів, оскільки гарячі електрони дуже швидко зникають, а поле експоненційно спадає від відстані. Також значну роль на відгук струму грає лазер, тому в подальших дослідженнях необхідно використувати більш стабільний лазер на акумуляторі.

Отже, вимірювання плазмон-індукованого струму може стати ефективним і популярним методом для детектування хімічних та біологічних речовин в водних розчинах, оскільки не потребує специфічних приладів, а механізм виготовлення сенсору для нього доступний.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cui, Y., Wei, Q., Park, H. et al.: Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*. 293 (5533), 1289-1292 (2001). <https://doi.org/10.1126/science.1062711>
2. Дорожинський, Г.В., Маслов, В.П., Ушенін, Ю.В.: Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу. НТУУ «КПІ», Київ (2016)
3. Mayer, K.M., Hafner, J.H.: Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem Rev.* 111 (6), 3828-3857 (2011). <https://doi.org/10.1021/cr100313v>
4. Homola, J., Yee, S.S., Gauglitz, G.: Surface Plasmon Resonance Sensors: Review. *Sensors and Actuators B*. 54, 3-15 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9)
5. Войтович, І. Д., Яворський, І. О., Грабовський, Б. О.: Плазмонний резонанс. Досягнення і перспективи. *НТІ* 2, 37-46 (2014). Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NTI_2014_2_8
6. Sepulveda, B., Angelome, P.C, Lechuga, L.M. et al.: LSPR-based Nanobiosensors, *Nano Today*. 4, 244-251 (2009). <http://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.04.001>
7. Sagle, L.B., Ruvuna, L.K., Ruenmele, J.A. et al.: Advances in Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Biosensing. *Nanomedicine*. 6 (8), 1447-1462 (2011). <http://doi.org/10.2217/nmm.11.117>
8. Takemura, K.: Surface Plasmon Resonance (SPR)- and Localized SPR (LSPR)-Based Virus Sensing Systems: Optical Vibration of Nano- and Micro-Metallic Materials for the Development of Next-Generation Virus Detection Technology. *Biosensors*. 11 (8):250 (2021). <http://doi.org/10.3390/bios11080250>
9. Pattnaik, P.: Surface Plasmon Resonance: Applications in Understanding Receptor-Ligand Interaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 126, 79-92 (2005). <http://doi.org/10.1385/abab:126:2:079>

10. Moulin, E.A., Paetzold, U.W., Pieters, B.E. et al.: Plasmon-Induced Photoexcitation of “Hot” Electrons and “Hot” Holes in Amorphous Silicon Photosensitive Devices Containing Silver Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 113, 144501 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4818359>
11. Tang, H., Chen, C.-J., Huang, Z. et al.: Plasmonic Hot Electrons for Sensing, Photodetection, and Solar Energy Applications: A perspective. *The Journal of Chemical Physics*. 152 (22):220901 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005334>
12. Xu, T., Geng, Z., Strategies to Improve Performances of LSPR Biosensing: Structure, Materials, and Interface Modification. *Biosensors and Bioelectronics*. 174 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112850>
13. El barghouti, M., Akjouj, A., Mir, A.: Design of Silver Nanoparticles with Graphene Coatings Layers Used for LSPR Biosensor Applications. *Vacuum* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109497>
14. Cottat, M., Thioune, N., Gabudean, A.M. et al.: Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Biosensor for the Protein Detection. *Plasmonics* 8, 699–704 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11468-012-9460-3>
15. Wang, Y., Zhou, J., Jinghong, L.: Construction of Plasmonic Nano-Biosensor-Based Devices for Point-of-Care Testing. *Small Methods*. 1(11):1700197 (2017). <https://doi.org/10.1002/smtd.201700197>
16. Якименко, А. О., Пилипова, О. В.: Геометрія кремнієвих нановістрів, сформованих метал-каталітичним методом для сонячних елементів. *Матеріали Всеукраїнської конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології СММТ-2021»*, Київ (2021).
17. Pylypova, O.V., Evtukh, A.A., Parfenyuk, P.V. et al.: Influence of Si Nanowires on Solar Cell Properties: Effect of the Temperature. *Appl. Phys. A* 124, 773 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2200-6>
18. Omar, H., Md. Jani, A.M., Rusop, M. et al.: The Influence of H₂O₂ Concentration to the Structure of Silicon Nanowire Growth by Metal-Assisted Chemical Etching. *International Conference on Nano-Electronic Technology Devices and Materials*. 1733 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4948834>

19. Liu, Y., Ji, G., Wang, J., et al.: Fabrication and Photocatalytic Properties of Silicon Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching: Effect of H₂O₂ Concentration. *Nanoscale Research Letters*. 7:663 (2012). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-663>
20. Бережанський, Є.І., Нічкало, С.І., Єрохов, В.Ю., та ін.: Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 16 (1), 140-144 (2015).
21. Pylypova, O., Havryliuk, O., Antonin, S. et al.: Influence of Nanostructure Geometry on Light Trapping in Solar Cells. *Appl Nanoscience*. 12, 769–774 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01699-6>
22. Chern, W., Hsu, K., Chun, S., et al.: Nonlithographic Patterning and Metal-Assisted Chemical Etching for Manufacturing of Tunable Light-Emitting Silicon Nanowire Arrays. *Nano Letters*. 10, 1582-1588 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl903841a>
23. Sangno, R., Maity, S, Mehta R.K.: Plasmonic Effect Due to Silver Nanoparticles on Silicon Solar Cell. *Procedia Computer Science*. 92, 549-553 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.procs.2016.07.381>
24. Mulazimoglu E., Nogay G., Turan R., et al.: Enhanced Localized Surface Plasmon Resonance Obtained in Two Step Etched Silicon Nanowires Decorated With Silver Nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 103:143124 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4824646>