

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

*M. Bednov, T. Lebyedyeva,
P. Shpylovyu*

MODELLING OF THE OPTICAL SENSORS WITH NANOSTRUCTURED COATINGS

The program for calculation of the reflectivity curves for optical sensors with nanostructured coatings was developed. The calculations and optimization of the multilayer biosensors were carried out.

Key words: optical sensors, nanostructures, modelling.

Разработана программа для расчета кривых отражения оптических сенсоров с наноструктурированными покрытиями. Проведены расчеты и оптимизация многослойных биосенсоров.

Ключевые слова: оптические сенсоры, наноструктуры, моделирование.

Розроблено програму для розрахунків кривих відбивання оптичних сенсорів з наноструктурованими покриттями. Проведено розрахунки та оптимізацію багатошарових біосенсорів.

Ключові слова: оптичні сенсорі, наноструктури, моделювання.

© М.В. Беднов, Т.С. Лебедева,
П.Б. Шпильовий, 2014

УДК 535.016

М.В. БЕДНОВ, Т.С. ЛЕБЕДЕВА,
П.Б. ШПИЛЬОВИЙ

МОДЕЛЮВАННЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ З НАНОСТРУКТУРОВАНИМИ ПОКРИТТЯМИ

Вступ. Розробка високочутливих сенсорів на сьогодні – це важливе завдання для медичної діагностики, моніторингу навколишнього середовища, вивчення біомолекулярних взаємодій та ін. Розробляються імпедансні, ємнісні, акустичні, оптичні та інші сенсори, біосенсори. Одним із шляхів збільшення чутливості є застосування нанопористих матеріалів для сенсорних покриттів. Збільшення чутливості пов'язане з великою площею поверхні нанопористої плівки, на якій закріплюються рецепторні молекули, і, отже, з великою площею рецепторного шару. Найпоширенішими матеріалами для реалізації пористих сенсорних шарів є поруватий кремній та пористий анодний оксид алюмінію. Серед оптичних сенсорів особливе місце займають сенсори на відбитому світлі – на поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [1] та хвилеводні сенсори, в тому числі хвилеводні сенсори на металевому підшарі (ХСМП) [2, 3], що можуть бути реалізовані на зсуві мінімуму кривої відбиття по куту падіння світла або за довжиною хвилі, які залежать від зміни в шарі молекул на сенсорній поверхні (рис. 1).

При практичній розробці сенсорних структур плідним є використання металевих шарів із золота та алюмінію. Як діелектрики можна використати оксиди алюмінію та ніобію.

Обидва оксиди мають хороші адгезійні якості, високу хімічну та механічну стійкість.

Поруваті оксиди можна виготовляти простим анодним окисненням металічного алю-

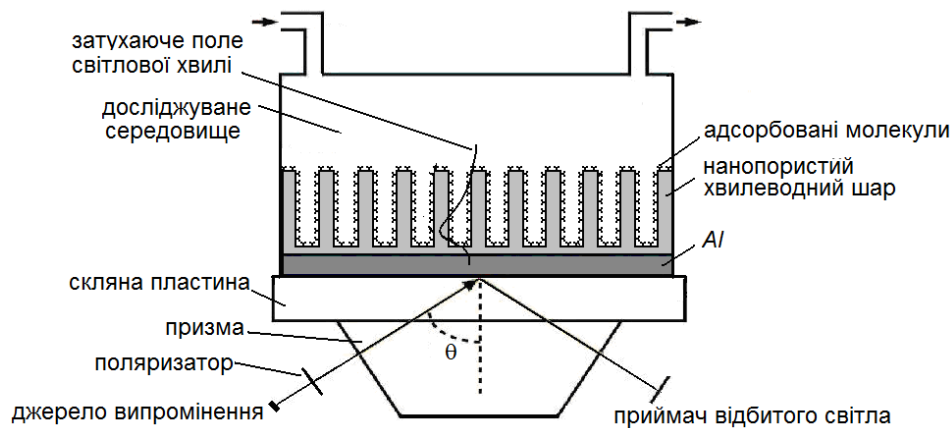


РИС. 1. ХСПМ з нанопористим сенсорним покриттям в якості хвилеводного шару та схематичне представлення сенсорного пристрою

міню і ніобію у пороутворюючих електролітах. Товщиною оксиду, радіусом пор і ступенем поруватості можна керувати підбираючи відповідний електроліт, напругу та струм анодування а також умови подальшого хімічного розтравлювання поруватого шару.

Теоретичні моделі та опис розробленої програми. Для проведення аналізу вищеописаних структур був розроблений пакет програм у середовищі Matlab, які дозволяють розраховувати кутову залежність коефіцієнта відбивання p -поляризованого світла багатошаровими структурами, в тому числі з неоднорідними (поруватими) шарами. Розрахунок кривих відбивання здійснювався матричним методом. Для проведення розрахунків досліджувана система розбивалась на шари в межах яких оптичні сталі не змінюються та задавались товщини і комплексний показник заломлення для кожного з цих шарів. Потім будувалась унімодулярна матриця кожного шару розміром 2×2 . Характеристична матриця M_i однорідної діелектричної плівки має наступний вигляд:

$$\begin{bmatrix} \cos(\delta) & \frac{i}{\eta_s} \sin(\delta) \\ -i\eta_s \sin(\delta) & \cos(\delta) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

де

$$\eta_s = \frac{n \cdot \cos(\Theta)}{\mu c}, \quad \delta = k_0 n z \cdot \cos(\Theta).$$

θ – кут заломлення світла, k_0 – хвильовий вектор у вакуумі, n – показник заломлення плівки, μ – магнітна сприйнятливості, c – швидкість світла у вакуумі, z – товщина плівки.

Характеристична матриця підкладки M_s задається у вигляді вектор-стовпчика

$$\begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}, \quad (2)$$

де η_s визначається за такою ж формулою, як і для матриці плівки.

Матриця системи визначається як добуток матриць окремих шарів і матриці підкладки.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left(\prod_i^q M_i \right) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Коефіцієнт відбивання всієї системи розраховується наступним чином:

$$R(\varphi) = \frac{\eta_0 - \frac{C}{B}}{\eta_0 + \frac{C}{B}}, \quad (4)$$

де η_0 розраховується для середовища, з якого світло падає на багат шарову систему.

Для забезпечення можливості розрахунку кривих відбивання структур на базі поруватих оксидів розроблена підпрограма розрахунку ефективного показника заломлення поруватого шару, поверхня пор якого вкрита шаром досліджуваної речовини, а інша частина об'єму заповнена буферною рідиною. Розрахунок проводився за моделлю ефективного середовища Максвелла – Гарнета. Це модельне наближення дозволяє розрахувати ефективний показник заломлення системи матриця-домішки за відомими показниками заломлення компонент, їх об'ємні частини у матриці а також формою та орієнтацією включень, якщо їх розмір значно менше довжини хвилі світла. В модельних розрахунках використовувалась формула для ізотропних включень сферичної форми

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \sum_{n=1}^N f_n \frac{\epsilon_{i,n} - \epsilon_m}{\epsilon_{i,n} + 2\epsilon_m}, \quad (5)$$

де ϵ_{eff} – ефективна діелектрична проникність суміші, ϵ_m та $\epsilon_{i,n}$ – діелектричні проникності матриці та включень відповідно, f_n – об'ємні частки включень. Останні визначались через ступінь поруватості плівки, радіус пор і товщину шару яким вкрита поверхня пори.

На базі приведеної моделі розроблені програми для розрахунків сенсорів з багат шаровими, у тому числі – з поруватими покриттями.

Приклади розрахунків.

А. Проведення 3D та 2D візуалізації кривих відбиття.

Візуалізація кривих відбиття та поведінки кута положення мінімуму при зміні одного з параметрів багат шарової сенсорної структури проводилась для моделі, показаної на рис. 1.

Проведення 3D та 2D візуалізації дозволяє простежити зміну форми кривої відбиття та положення її мінімуму при варіюванні певного параметра структури, швидко оцінити область робочих кутів та вибрати тактику проведення техноло-

гічних процесів для створення структур з необхідними характеристиками. Графічні результати моделювання кривих відбиття при зміні товщини пористого шару сенсорної структури Al (15 нм) / бар'єрний шар Al₂O₃ (40 нм) / пористий шар Al₂O₃ (поруватість 0,1) показані на рис. 2.

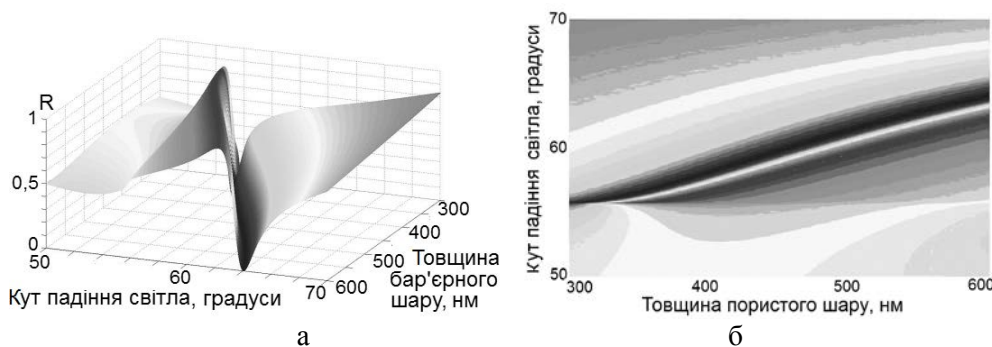


РИС. 2. 3D та 2D візуалізації поведінки кривих відбиття при зміні товщини пористого шару сенсорної структури Al (15 нм) / бар'єрний шар Al₂O₃ (40 нм) / пористий шар Al₂O₃ (поруватість 0,1)

Результати візуалізації дають можливість швидко проаналізувати вигляд кривих відбиття та робочі кути ХСМП на структурі, для якої проводиться моделювання. З приведеного прикладу видно, що для даної структури діапазон робочих кутів становить 56 ÷ 64 градуси.

Б. Розрахунки показника заломлення поруватого оксидного шару.

Для двохкомпонентної системи – матриця з оксиду алюмінію ($n = 1,62$) і пори, заповнені рідиною з показником заломлення $n = 1,33$ використовувалась модель ефективного середовища Максвелла–Гарнета. Модель та результати розрахунків показані на рис. 3, а та 4, а.

Слід відзначити, що ступінь пористості залежить від двох геометричних характеристик структури – від діаметра пори та від діаметра елементарної комірки, так що поруватість ПАОА при виготовленні залежить як від напруги формування (відповідає за розмір елементарної комірки та початковий діаметр пор), так і від режиму та часу травлення (відповідає за кінцевий діаметр пор).

В. Розрахунки показника заломлення поруватого сенсорного шару з покриттям його внутрішньої поверхні молекулами білків.

Для розрахунків використовувалась модель Максвелла – Гарнета з трьома компонентами – оксид алюмінію (показник заломлення $n = 1,62$, поруватість $p = 0,2$), «біошар» товщиною 10 нм з матрицею з молекул білків і рідиною між ними зі змінною поруватістю від 0 (адсорбції білків немає, $n = 1,33$) до 1 (100 % заповнення білками з показником заломлення $n = 1,44$) та вільні місця пор у матриці оксиду алюмінію, заповнені рідиною з показником заломлення $n = 1,33$. Схема моделі для розрахунків показана на рис. 3, б, розрахована залежність показника заломлення від ступеня поруватості для двох радіусів пор – на рис. 4, б.

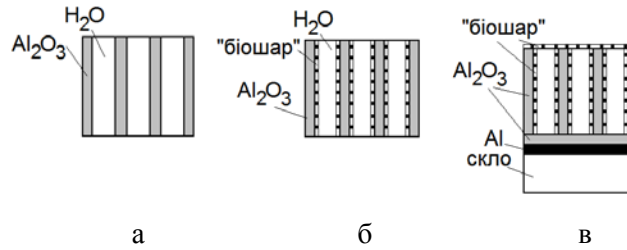


РИС. 3. Моделі для розрахунків показників заломлення

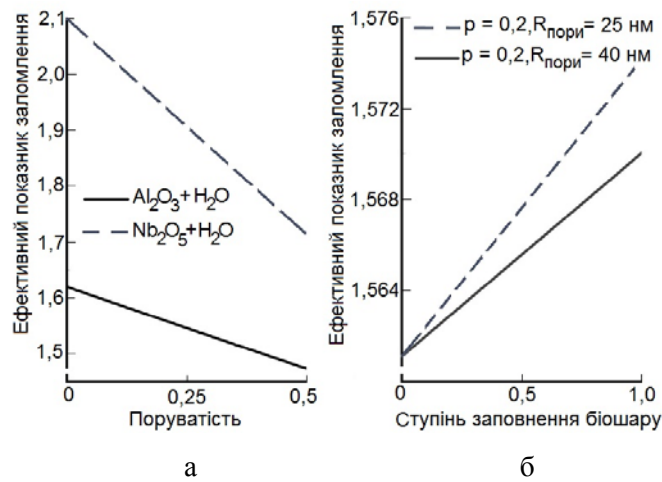


РИС. 4. Результати розрахунків показника заломлення поруватих сенсорних шарів: а – залежність ефективного показника заломлення поруватих шарів Al_2O_3 ($n = 1,62$) та Nb_2O_5 ($n = 2,1$) у воді ($n = 1,33$) при зміні ступеня поруватості оксидної плівки; б – залежність ефективного показника заломлення системи поруватий Al_2O_3 – біошар – вода від ступеня заповнення біошару для двох значень радіусу пор оксиду

Бачимо, що при однакових ступенях поруватості ефективний показник заломлення середовища з порами меншого діаметру змінюється сильніше. А отже і ХСМП сенсор з таким поруватим шаром повинен мати вищу чутливість.

Г. Розрахунок змін кривої відбиття ХСМП біосенсора з поруватим покриттям при іммобілізації біомолекул.

Структура алюміній/бар'єрний оксид алюмінію/поруватий оксид алюмінію, є базовою сенсорною структурою для проведення імунохімічних досліджень. Модель для розрахунків ХСМП Al – бар'єрний Al_2O_3 – пористий Al_2O_3 показана на рис. 3, в. В табл. 1 наведено задані та розраховані параметри структури.

Будемо вважати, що після проведення імунохімічної реакції отримали 2 моношари білків – (гену та антигену або рецептора та аналіту) з лінійними розмірами молекул по 5 нм кожний, з заповненням площі реакції 100%, та прийнемо

показник заломлення шару білків $n = 1,4$ при повному заповненні «біошару» загальною товщиною 10 нм біомолекулами.

ТАБЛИЦЯ 1

| Задані параметри | | | | | Розраховані параметри | |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------|-------------|-----------------------|------------------------------|
| Номер шару | Склад шару | Показник заломлення | Товщина шару, нм | Поруватість | Показник заломлення | Кут мінімуму кривої відбиття |
| 1 | Скло | $n = 1,61$ $k = 0$ | Нескінченна | | | |
| 2 | Алюміній | $n = 1,4$ $k = 6,8$ | 15 | | | |
| 3 | Бар'єрний шар Al_2O_3 | $n = 1,61$ $k = 0$ | 30 | | | |
| 4 | Пористий шар Al_2O_3 | $n = 1,61$ $k = 0$ | 400 | 0,2 | $n = 1,565$ | |
| 5 | Оточуюча рідина | $n = 1,33$ $k = 0$ | Нескінченна | | $k = 0$ | |
| Значення кута мінімуму відбиття | | | | | | 58,168 град |

Розрахунки показують (табл. 2), що у випадку повного покриття біомолекулами внутрішньої поверхні пор та поверхні структури алюміній/бар'єрний оксид алюмінію/ПАОА, параметри шарів сенсора змінюються.

ТАБЛИЦЯ 2

| Задані параметри | | | | | Розраховані параметри | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|-------------|------------------------|------------------------------|
| Номер шару | Склад шару | Показник заломлення | Товщина шару, нм | Поруватість | Показник заломлення | Кут мінімуму кривої відбиття |
| 1 | Скло | $n = 1,61$ $k = 0$ | Нескінченна | | | |
| 2 | Алюміній | $n = 1,4$ $k = 6,8$ | 15 | | | |
| 3 | Бар'єрний шар Al_2O_3 | $n = 1,61$ $k = 0$ | 30 | | | |
| 4 | ПАОА Al_2O_3 з «біошаром» | | 400 | 0,2 | $n = 1,569$ $k = 0$ | |
| 5 | «Біошар» | $n = 1,4$ $k = 0$ | 10 | | | |
| 6 | Оточуюча рідина | $n = 1,33$ $k = 0$ | Нескінченна | | | |
| Значення кута мінімуму відбиття | | | | | | 58,454 град. |

З табл. 1 та 2 випливає, що для даної структури максимальний зсув кута мінімуму при покритті внутрішньої поверхні пор «біошаром» складає 0,15 градуси.

Зсув кута мінімуму, обумовлений висіданням «біошару» для даної структури складає близько 0,3. Приведена структура не є оптимальною, при збільшенні товщини поруватого шару зсув кута за рахунок внутрішньої поверхні пор значно збільшується (див. розділ Е).

Д. Результати моделювання рефрактометричних досліджень.

Рефрактометричні дослідження за допомогою багат шарових сенсорів з металевим підшаром проводяться наступним чином: сенсорна структура закріплюється на призму а зверху на неї встановлюється проточна камера, яка спочатку заповнюється рідиною з відомим показником заломлення, а потім – рідиною, показник заломлення якої треба визначити. Показник заломлення визначається за зсувом мінімуму на кривій відбивання. При моделюванні рефрактометричних досліджень вважалось, що змінюється показник заломлення середовища з яким граничить багат шарова структура, а якщо вона має поруватий шар, то змінюється і показник заломлення поруватого шару, оскільки пори заповнені речовиною з середовища. Інші параметри залишаються незмінними. Ефективний показник заломлення поруватого шару розрахувався за моделлю Максвелла – Гарнета.

Розглянемо спочатку систему $Al(15 \text{ нм})/Al_2O_3(50 \text{ нм})/\text{поруватий } Al_2O_3$ зі ступенем поруватості 0,2 та діаметром пори 40 нм. В ній, залежно від товщини діелектричного шару, можуть виникати хвильоводні моди різних порядків а також ППР мода на межі алюміній/оксид алюмінію. Як бачимо з рис. 5, чутливість мод ТМ1 та ТМ2 не монотонно залежить від товщини поруватого оксидного шару: спадає при збільшенні товщини від критичного значення, при якому виникає мода у хвильоводі, до значення товщини 750 нм для моди ТМ1 та 1650 нм для моди ТМ2. Після цього чутливість дещо підвищується при збільшенні товщини. Максимальна величина чутливості для обох мод майже однакова та складає 44,5 та 43,5 град./од. показника заломлення для мод ТМ1 та ТМ2 відповідно. Досягаються ці значення чутливості при мінімальній товщині хвильоводного шару, близькій до критичної (400 нм для ТМ1 та 780 нм для ТМ2). Мінімуми відбивання мод при даних значення товщини та довжини хвилі світла знаходяться в області кутів 58,5 – 59,5 град. Параметри шарів досліджуваної структури при моделюванні рефрактометричних вимірювань наведені в табл. 3.

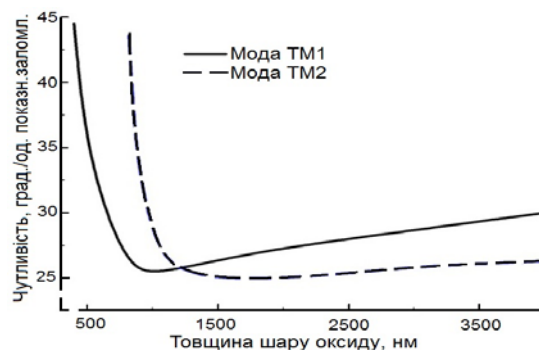


РИС. 5. Порівняння чутливості різних хвильоводних мод у шарі поруватого алюмінію

ТАБЛИЦЯ 3

| Но- мер ша- ру | Склад шару | Показник заломлення | Показ- ник погли- нання | Товщина, нм |
|-------------------------|---|---|-------------------------------|---|
| 1 | Скляна підкладка | 1,61 | 0 | Нескінченна |
| 2 | Алюміній | 1,4 | 6,8 | 15 |
| 3 | Бар'єрний оксид алюмінію | 1,63 | 0 | 50 |
| 4 | Поруватий оксид алюмінію з рідиною середовища у порах | Розраховувався про- грамою відповідно до моделі Максвела – Гарнета | 0 | Підбиралась окремо в ме- жах 400 – 4000 нм |
| 5 | Середовище | Змінювався від 1,33 до 1,6 для моделю- вання | 0 | Нескінченна |

Поляритонна мода ТМ₀ завжди має чутливість 33 град./од. показника заломлення незалежно від товщини діелектрика. Розрахунки також показали, що заміна металічного підшару з алюмінію на 50 нм золота не призводить до змін у чутливості хвилеводного сенсора.

Е. Моделювання чутливості при біосенсорних дослідженнях.

Біосенсорні дослідження за допомогою багат шарових структур з металевим підшаром проводяться за наступною схемою: сенсорна плівка встановлюється в проточну камеру, на її поверхню наноситься шар молекул рецептора, на якому можуть закріплюватись лише певні молекули аналіту, концентрацію яких ми і хочемо виміряти. Після закріплення молекул камера промивається буферним розчином, щоб вимити незакріплені молекули. Будемо вважати, що показник заломлення буферної рідини, у якій проводяться дослідження, має значення 1,33, а поверхня плівки або поверхня плівки і пори (у випадку поруватого шару) вкриваються шаром рецептор-аналіт товщиною 10 нм, показник заломлення якого змінюється від показника заломлення буфера 1,33 (до іммобілізації) до показника заломлення білку – 1,43 (при 100 % іммобілізації по всій поверхні плівки).

Розглянемо результати моделювання чутливості для системи Al(15 нм)/Al₂O₃(50 нм)/поруватий Al₂O₃ (рис. 6). Починаючи з товщини поруватого шару 370 нм у такій системі може існувати хвилеводна мода електромагнітного поля ТМ₁, при збільшенні товщини до 780 нм система вже може підтримувати одночасно моди ТМ₁ та ТМ₂. На рис. 6 показано розраховані залежності чутливості мод ТМ₁ та ТМ₂ до осадження на усю поверхню поруватого шару 10 нм шару біологічної речовини. Бачимо, що залежність має монотонний характер: при збільшенні товщини поруватого шару до 4000 нм чутливість збільшується від 5 до 14,37 та 13,26 град./од. показника заломлення для мод ТМ₁ та ТМ₂ відповідно, а для моди ТМ₁ максимальне значення чутливості фактично досягається при товщині поруватого шару 3000 нм, після чого подальші зміни товщини не приводять до її значного росту. При цьому мода ТМ₁ завжди має вищу чутли-

вість, ніж мода ТМ2. Виготовлення сенсорів з товщиною поруватого шару понад 4 мкм ускладнюється технологічно, а очікуваний ріст чутливості при цьому практично відсутній, тому плівки з товщиною поруватого шару більше 4 мкм у розрахунках не розглядалися.

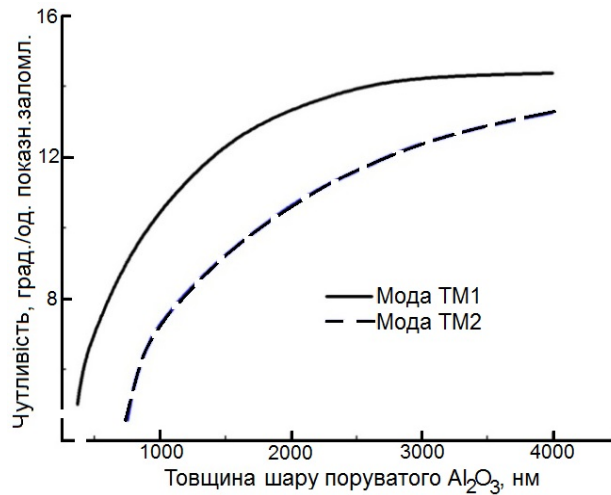


РИС. 6. Ріст чутливості хвильоводних мод системи Al(15 нм)/Al₂O₃(50 нм)/поруватий Al₂O₃ до проведення біосенсорних вимірювань при збільшенні товщини поруватого шару

Є. Оптимізація біосенсорних структур.

На базі проведених розрахунків для тонкоплівкових систем, що включають металеві шари алюмінію та золота, а також діелектричні шари анодних оксидних плівок оксиду алюмінію та оксиду ніобію, була складена діаграма – рис. 7.

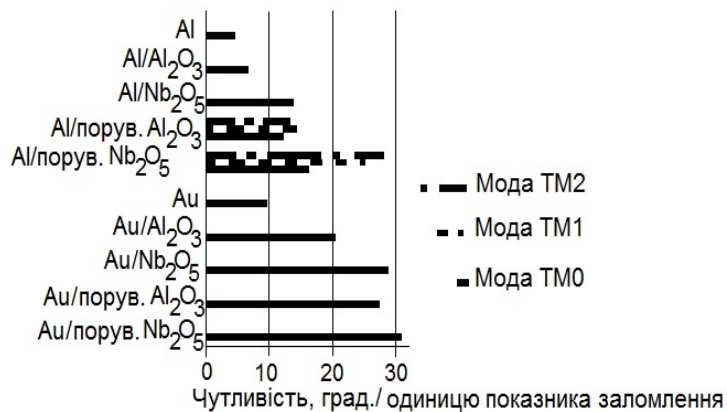


РИС. 7. Максимальні значення чутливості до біохімічних вимірювань для різних тонкоплівкових сенсорних структур

З діаграми видно, що стандартному ППР сенсору на плівці золота може скласти конкуренцію проста та дешева у виготовленні система ХСМП Al/поруватий Al_2O_3 , а при використанні оксиду ніобію замість оксиду алюмінію максимально досяжна чутливість на модах ТМ1 та ТМ2 при оптимальній товщині поруватого хвилеводного шару в 2,66 та 2,95 разів відповідно перевищує чутливість золотого ППР-сенсора.

Таким чином, проведене моделювання кутової чутливості при зміні показника заломлення прилеглого до поверхні «біошару», що відповідає ступеню заповнення його біомолекулами, показує безумовну перспективність біосенсорних застосувань ХСМП сенсорів з пористими наноструктурованими покриттями.

Розроблено діалогову програму, призначену для розрахунку коефіцієнта відбивання багатошарових структур в середовищі *Matlab* матричним методом для будь-яких значень кута падіння та довжини хвилі, а також побудови тривимірних залежностей кривої відбивання при зміні одного з параметрів досліджуваної структури чи довжини хвилі для *p*-поляризованого світла, а також для розрахунків чутливості сенсорів. Для розрахунків оптичних характеристик пористих шарів використовуються модель Максвелла – Гарнета з трьома компонентами. За допомогою розробленої програми можна проводити розрахунки поведінки кривих відбиття в процесі біосенсорних досліджень, а також при виготовленні сенсорних поруватих покриттів – у процесі анодного окислення та при травленні для розширення пор. Програма дає можливість розрахувати зміни параметрів наноструктурованих покриттів при різних режимах технологічних процесів та проводити їх оптимізацію. Проведено розрахунки тонкоплівкових сенсорних структур на базі металевих шарів із золота та алюмінію, а діелектричних – із щільних та пористих оксидів алюмінію та ніобію.

1. *Войтович И.Д., Корсунский В.М.* Сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса: принципы, технологии, применение. – Киев: «Сталь», 2011. – 538 с.
2. *Войтович И.Д., Лебедева Т.С., Шпилевой П.Б. и др.* Оптические биосенсоры на многослойных тонкопленочных структурах // *Электроника и связь*. – 2010. – № 2. – С. 174 – 179.
3. *Lebyedyeva T.S., Shpylovyu P.B. et al.* Modelling and Data Processing for Thin-Film Optical Sensors // *Proc. of 6-th IEEE Intern. Conf. on Intelligent Data Acquisition and Advance Computing System: Technology and Application*. – Praga. – 2011. – Vol. 1. – P. 119 – 124.

Одержано 19.07.2014