

**С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич, Р.В. Христосенко,
А.А. Коптюх, Н.Л. Москаленко, В.О. Лисюк, В.І. Погода**

СЕНСОР ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ З ЧУТЛИВИМ ЕЛЕМЕНТОМ НА ПОЛІМЕРНІЙ ОСНОВІ

Проведено порівняльний аналіз характеристик (резонансних кривих у газовому і рідкому середовищах та кінетики їх зміни при адсорбції молекул білка), отриманих при використанні сенсора поверхневого плазмонного резонансу (ППР) з призмовим типом збудження за схемою Кречмана у тонкій плівці золота та конфігурації сканування кута падіння з механічною розгорткою, для чутливого елемента на скляній та полімерній основі. Показано, що використання пластикових матеріалів забезпечить зниження собівартості при збереженні чутливості сенсора ППР та надасть можливість розробити його дисковий варіант на основі інтегрованого чіпа з голографічними ґратками вводу-виводу світла.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс (ППР), призмовий тип збудження ППР, пластикова підкладка, дисковий формат.

1. ВСТУП

За останні десятиріччя спостерігається зростаючий інтерес до мініатюрних, високочутливих оптичних сенсорів невисокої вартості для прямого дослідження молекулярної взаємодії у реальному масштабі часу без міток і їхнього використання у таких галузях, як моніторинг навколишнього середовища та промислових відходів, оцінка якості продукції, відкриття нових ліків і клінічна діагностика [1-3]. У таких сенсорах одну із взаємодіючих молекул закріплюють на робочій поверхні, що формує чутливий елемент (чіп), а приєднання партнера по взаємодії контролюють за допомогою вимірювання зміни оптичної густини на поверхні сенсора. Методика поверхневого плазмонного резонансу (ППР) на сьогодні є найбільш розвинена оптична сенсорна технологія, яка широко застосовується для детектування хімічних та біологічних речовин [4-7]. Однак до теперішнього часу приладам на основі ППР властиві такі недоліки, як обмежена чутливість, продуктивність і висока вартість [8-10].

Поверхневі плаزمони (ПП) – це нормальні моди густини заряду, що існують на межі поділу між діелектриком та металом [11, 12]. Резонансні умови зв'язування ПП з електромагнітним полем збуджуючого світла вкрай чутливі до зміни оптичних властивостей діелектричного середовища біля поверхні металу. Ці умови характеризуються явищем ППР, що можливо зафіксувати з використанням різних конфігурацій збудження поверхневої електромагнітної хвилі (за допомогою призми чи ґратки) і методів вимірювання коефіцієнта відбиття від інтерфейсу метал/діелектрик (опитування кута падіння при фіксованій довжині хвилі світла, сканування довжини хвилі світла при фіксованому куті падіння або комбінацією обох методів) [13].

У роботі розглянуто переваги застосування пластикової підкладки замість скляної при виготовленні чутливого елемента сенсора ППР.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сьогодні розвиток ППР сенсорики полягає в одержанні багатоеlementних компактних приладів з високою чутливістю та невеликою вартістю. З метою досягнення цих вимог у роботі розглянуто нові конструкторсько-технологічні принципи створення сенсора, в основу дії якого покладено резонансне збудження поверхневої електромагнітної хвилі у тонкій плівці золота при повному внутрішньому відбиванні (схема Кречмана) і дослідження

© С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич, Р.В. Христосенко,
А.А. Коптюх, Н.Л. Москаленко, В.О. Лисюк, В.І. Погода, 2016

кутової залежності коефіцієнта відбивання $R(\theta)$ при фіксованій довжині хвилі збуджуючого світла. Розглянуто можливість застосування пластикової підкладки для плівки золота замість скляної для здешевлення чутливого елемента сенсора та перевірки можливості створення сенсорного пристрою на основі ППР у дисковому форматі, для якого застосування пластикової підкладки є необхідною умовою.

Застосування пластикових підкладок замість скляних для виготовлення чутливого елемента ППР-сенсора

Важливим фактором для чутливості приладів ППР є вплив рельєфу поверхні плівки золота на поглинання енергії світла внаслідок наявності сильного електричного поля саме на її поверхні [14]. Поверхнева шорсткість металу суттєво впливає на розсіювання ПП та призводить внаслідок розсіювання енергії до передчасного загасання плазмонів та зменшення їх фазової швидкості. При цьому змінюється форма дисперсійної кривої та виникає зсув резонансної частоти ППР. При фіксованій довжині хвилі падаючого світла зі зростанням шорсткості поверхні позиція мінімуму кривої ППР зміщується у бік більших кутів, а величина відбиття в мінімумі резонансу (R_{\min}) збільшується. Стан підкладки, в першу чергу, впливає на формування металевого шару та шорсткість його поверхні. Тому скляні підкладки чутливого елемента сенсора ППР потребують поверхні дуже високої якості обробки – полірування та ретельного відмивання.

Одним з найважливіших факторів стабільної роботи ППР-сенсора є адгезія збуджуючого поверхневий плазмон металу до підкладки. Відомо, що благородні метали мають погану адгезію до скляних підкладок [15], тому в тонкоплівковій технології зазвичай використовують проміжні адгезійні шари таких металів, як вольфрам, молібден чи хром для її покращення. В ролі проміжного шару для збільшення адгезії з підкладкою найбільше поширення отримав хром [16] у зв'язку зі стійкістю до механічного впливу, високою хімічною та термодинамічною стабільністю. Таким чином, чутливий елемент ППР-сенсора на основі скляної підкладки коштує дорого.

Пластикову підкладку з оптичного полікарбонату (показник заломлення 1,599) виготовляють методом інжекційного лиття, і з цієї причини вона має дуже гладку поверхню, яку відразу закривають захисною плівкою. Таким чином, підкладки з пластику не потребують процедури відмивання поверхні перед нанесенням золотої плівки. Також відпадає процедура нанесення адгезійного шару хрому, тому що золото має більшу адгезію до пластику, ніж до скла. Ці фактори поліпшують рельєф поверхні плівки золота та позитивно впливають на поверхневі процеси при хімічній та біологічній взаємодії з чутливим елементом ППР-перетворювача.

Плівки золота наносили на пластикові підкладки методом термічного випаровування у вакуумі (ВУП-4, залишковий тиск пари $4 \cdot 10^{-4}$ Па, швидкість осадження 40-50 Å/с) і досліджували їх кристалічну структуру методом дифракції рентгенівського характеристичного випромінювання міді (двокристальний спектрометр на базі дифрактометра ДРОН-3М), а також особливості мікрорельєфу поверхні методом мікроскопії атомних сил (Nanoscope IIIa Dimension 3000, Digital Instrument, Santa-Barbara, CA). Було встановлено, що досліджувані полікристалічні плівки золота мають переважну орієнтацію кристалітів у напрямку $\langle 011 \rangle$. Максимальна варіація рельєфу поверхні становить у середньому 2 нм, а розміри зерна у площині підкладки знаходяться у діапазоні 20÷100 нм.

Для проведення ППР-досліджень використовували малогабаритний комп'ютеризований прилад типу «Плазмон» (рис. 1), розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, що дозволяє робити абсолютне калібрування за кутом і забезпечує вимірювання повної резонансної кривої з механічною розгорткою кута падіння в межах 18 градусів на повітрі (12 градусів у склі) і точністю 5 кутових секунд.

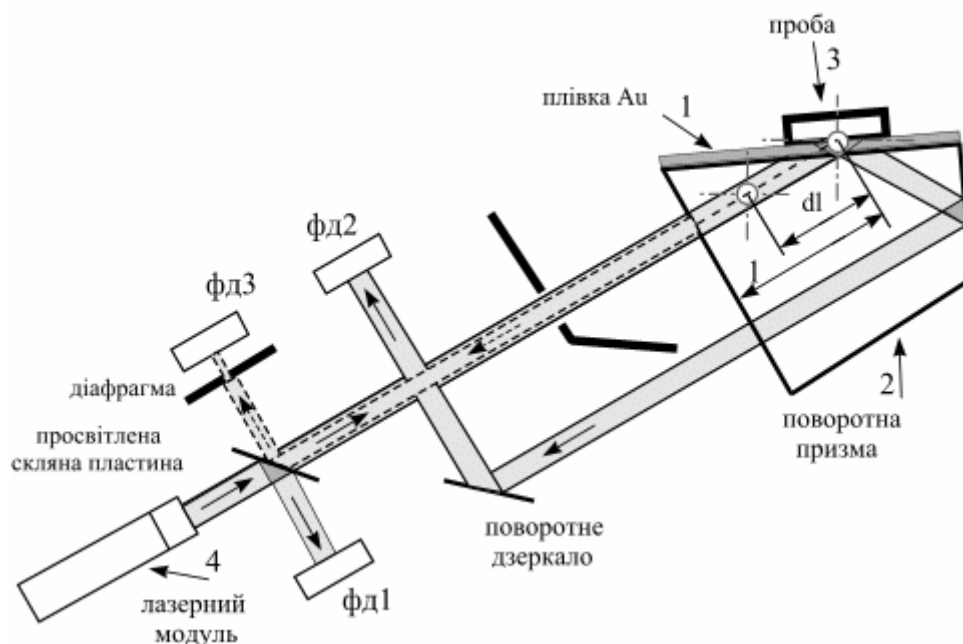


Рис. 1. Оптична схема приладу типу «Плазмон».

Хвилю ПП збуджували в тонкій плівці золота (товщина порядку 47 нм) (1), яку наносили на скляну чи пластикову підкладку і закріплювали на грані скляної ретровідбиваючої призми (показник заломлення призми $n = 1,61$, базовий кут 65° , базова грань 20×20 мм) (2) за допомогою імерсійної рідини з відповідним показником заломлення. При цьому зовнішня сторона золотої плівки контактувала з досліджуваною пробєю (3). Резонансне зв'язування між фотонами збуджуючого світла та електронною плазмою на зовнішній поверхні плівки металу відбувалося в результаті падіння p -поляризованого світла ($\lambda = 650$ нм) (4) з боку призми і сканування внутрішньої сторони металевої плівки в діапазоні кутів більших за критичний. Зміну кута падіння збуджуючого випромінювання здійснювали за рахунок повороту призми на обертовій платформі за допомогою крокового двигуна. Для забезпечення контакту робочої сторони металевої плівки з рідкою пробєю застосовували кювету (об'єм 50 мкл) з герметизуючим шаром із силіконової гуми та перистальтичний насос Г-705, розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, що дозволило проводити вимірювання у проточному режимі з регульованою швидкістю потоку пробі. Сигнал, відбитий від металевої поверхні, фіксували фотодетектором ФД-263.

Форма резонансної кривої ППР і кутове положення мінімуму ($\theta_{\text{ППР}}$) визначаються діелектричними властивостями металу і контактуючого з металом діелектричного шару (аналіту). В результаті адсорбції молекул на поверхні золота або зміни показника заломлення рідкого/газового середовища аналіту змінюються властивості межі поділу і відбувається трансформація резонансної кривої, що фіксується приладом типу «Плазмон» у вигляді вихідного сигналу – зсуву $\theta_{\text{ППР}}$ у кутових секундах у часі (кінетична крива ППР або сенсограма). Резонансну криву відбиття реєстрували керуючою програмою, а результати вимірювань математично обробляли за спеціально розробленим алгоритмом.

Ми дослідили хід резонансних кривих ППР для плівок золота, що нанесені на пластикові та скляні підкладки у газовому та рідкому середовищах (рис. 2, 3). Вони майже збігаються, особливо при вимірюванні у газовому середовищі.

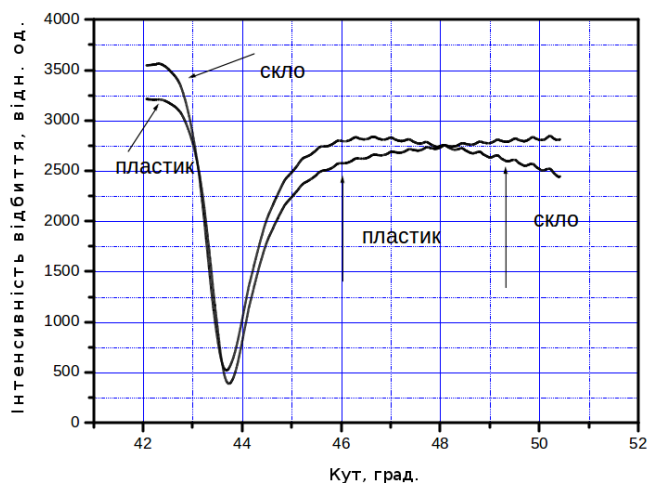


Рис. 2. Резонансні криві ППР для плівок золота, що нанесені на пластикові та скляні підкладки у газовому середовищі.

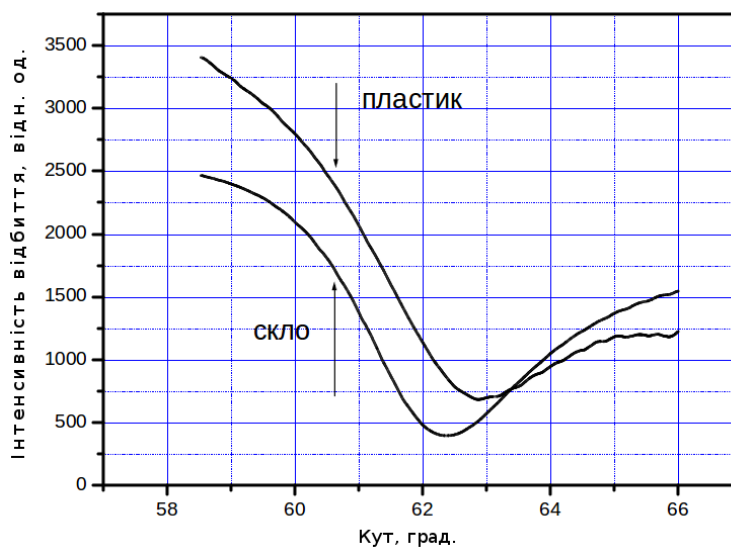


Рис. 3. Резонансні криві ППР для плівок золота, що нанесені на пластикові та скляні підкладки у рідкому середовищі.

Далі ми провели порівняльний аналіз кінетики адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у фосфатному буфері (ФБ) на плівках золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки (рис. 4). Треба підкреслити, що кінетичні криві адсорбції БСА на пластикових підкладках демонструють більший відгук та виглядають більш стабільними.

Таким чином, застосування пластикових підкладок замість скляних при формуванні чутливого елемента приладу типу «Плазмон» зменшує його вартість, призводить до спрощення технології виготовлення, тому що не потребує процедури відмивання поверхні перед нанесенням золотої плівки та нанесення адгезійного шару хрому, поліпшує рельєф поверхні плівки золота та позитивно впливає на поверхневі процеси при взаємодії з хімічною чи біологічною пробою. З іншого боку, резонансні ППР криві на пластикових та скляних підкладках у газовому та рідкому середовищах мають майже однаковий вигляд, а відгук приладу на адсорбцію молекул БСА при застосуванні пластику – більш чутливий та стабільний.

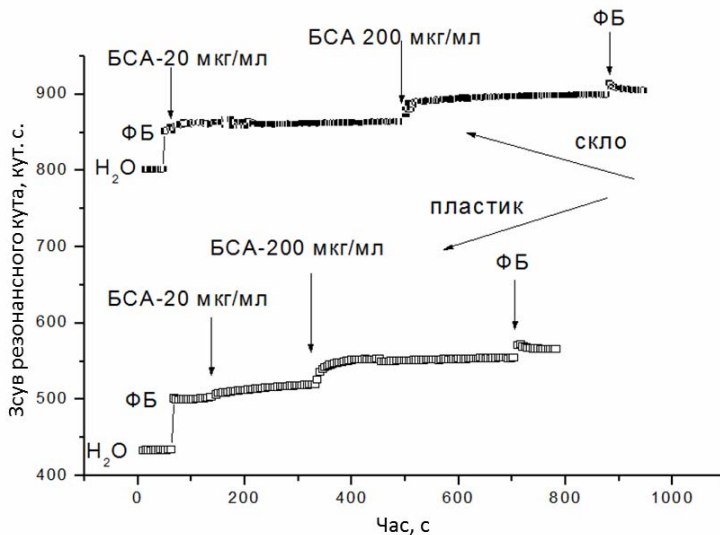


Рис. 4. Сенсори грами адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у фосфатному буфері (ФБ) на плівках золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки.

Сенсор ППР у дисковому форматі на основі полімерного інтегрованого чіпа з використанням дифракційних структур

Швидкий рух уперед в галузі технології мікрообробки та виготовлення голографічних елементів зробили можливою інтеграцію оптоелектронних компонент ППР-сенсорів. Ми запропонували [17] жорстку та компактну сенсорну ППР систему у дисковому форматі (рис. 5) з високою експлуатаційною якістю та чутливістю і низькою вартістю на основі полімерного інтегрованого чіпа (рис. 6). Полімерний інтегрований чіп включає дві відбиті металізовані ґратки поверхневого рельєфу та сенсорний простір між ними, вкритий шаром золота. Дифракційні ґратки з лінійно змінним параметром фокусують вхідне світло на сенсорному просторі, а відбите світло передають на лінійку фотодетекторів. Використання ґраток для вводу-виводу світла дозволяють замінити традиційні скляні габаритні призми, що на даний момент використовують у ППР сенсорних системах, на плоску інтегровану сенсорну одиницю.

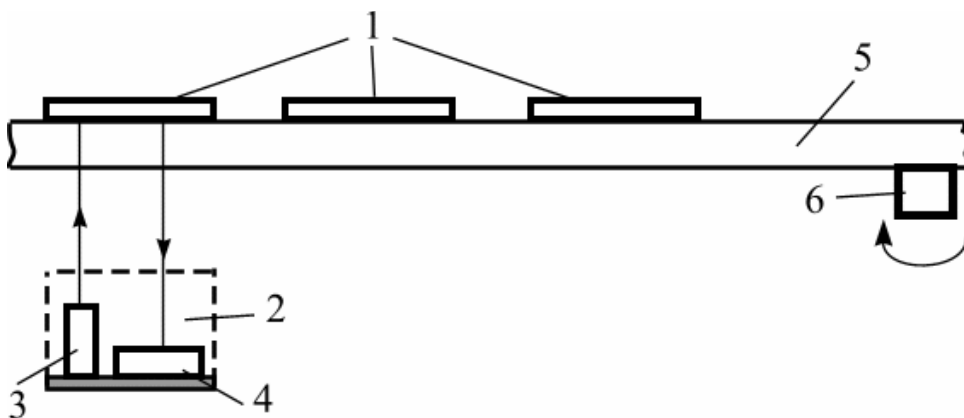


Рис. 5. Блок-схема багатоелементного сенсора ППР у дисковому форматі: 1 – сенсорна частина перетворювача, 2 – оптична частина перетворювача, 3 – освітлювальна система, 4 – детектор світла, відбитого від сенсорної одиниці, 5 – обертальний пластиковий диск, 6 – вісь обертання.

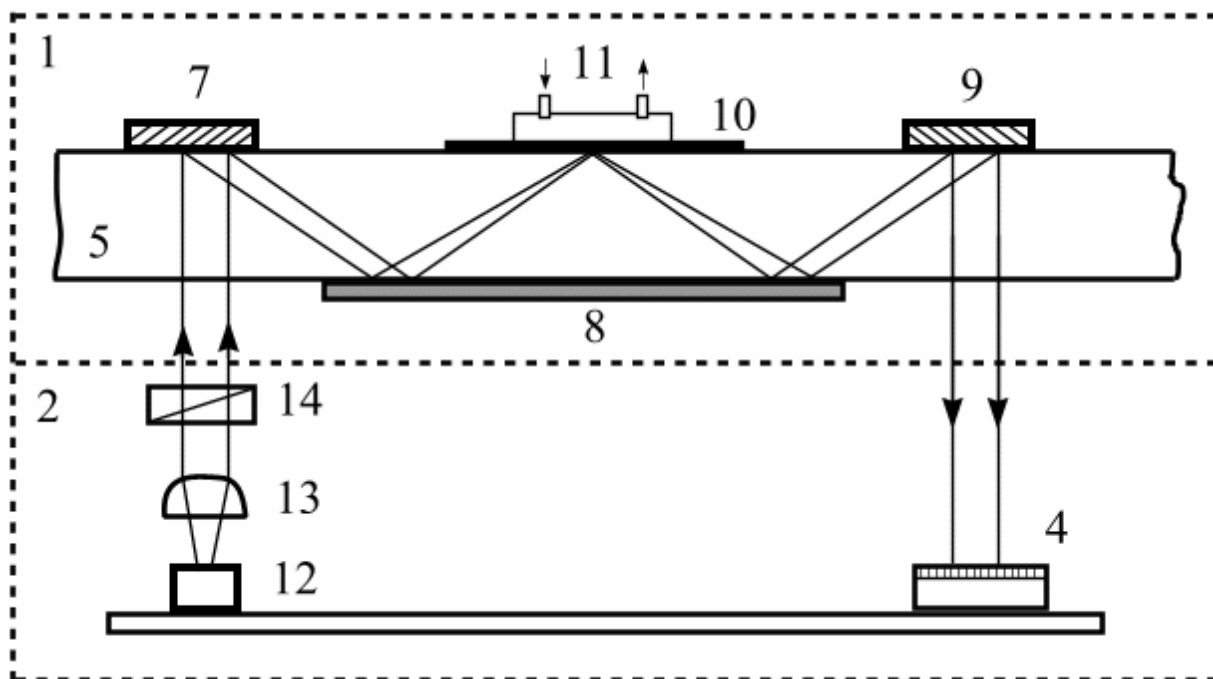


Рис. 6. Схематичне зображення сенсорної одиниці (1) та відповідної оптичної одиниці (2) перетворювача ППР. Сенсорна одиниця (1) розташована на пластиковому обертальному диску (5) і складається з відбиваючих оптичних дифракційних елементів (7, 9) та плівкового металевго робочого елемента (10) між ними, які за допомогою оптичного дзеркала (8) фокусують вхідне світло на металевому просторі (10), а відбите світло передають на детектор світла (4), проточна кювета для подачі досліджуваної проби (11) знаходиться у контакті з плівкою метала (10). Оптична одиниця (2) складається з освітлювальної системи (3), що містить джерело монохроматичного світла (12), систему лінз (коліматор) (13) та поляризатор (14), а також детектора світла (4) у вигляді масиву фотодетекторів.

Робота такого сенсора основана на використанні призмового типу зв'язування падаючого випромінювання при фіксованій довжині хвилі та дослідженні кутової залежності інтенсивності відбивання, що забезпечує найбільшу чутливість та конструктивні переваги, оскільки освітлення і подача проби рознесені у просторі та існує можливість мініатюризації оптичної системи. Традиційна призма і фокусуюча оптика інтегруються у планарній сенсорній одиниці ППР на пластиковій підкладці за рахунок використання дифракційних елементів для вводу та виводу світла. Головна відмінність приладу полягає у розміщенні сенсорної частини перетворювача ППР на обертальному диску, що забезпечує значне здешевлення та збільшення кількості чутливих елементів у механічно жорсткій та компактній формі диска, які можливо випускати серійно, використовуючи матеріали, технологію та обладнання для виготовлення компакт-дисків.

ВИСНОВКИ

З метою здешевлення чутливого елемента сенсора ППР та перевірки можливості створення сенсорного пристрою на основі ППР у дисковому форматі, для якого застосування пластикової підкладки є необхідною умовою, було досліджено резонансні криві у газовому та рідкому середовищах (призмовий тип збудження за схемою Кречмана у конфігурації сканування кута падіння з механічною розгорткою) та особливості мікрорельєфу поверхні плівок золота (мікроскоп атомних сил – Nanoscope IIIa, Digital Instrument, Santa-Barbara), що нанесено методом термічного випаровування у вакуумі на пластикові підкладки (оптичний полікарбонат). Також проведено порівняльний аналіз кінетики адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну (BSA) у фосфатному буфері (ФБ) на плівках золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки.

Доведено, що застосування пластикових підкладок зменшує вартість чіпа, призводить до спрощення технології виготовлення, поліпшує рельєф поверхні плівки золота та позитивно впливає на поверхневі процеси при взаємодії з хімічною чи біологічною пробою, що призводить до більш чутливого та стабільного відгуку сенсора ППР.

Запропоновано нову конструкцію сенсора з призмовим типом збудження ППР за схемою Кречмана у дисковому форматі на основі полімерного інтегрованого чіпа з голографічними ґратками для вводу-виводу світла.

**S.O. Kostyukevych, K.V. Kostyukevych, R.V. Khrystosenko,
A.A. Koptiukh, N.L. Moscalenko, V.O. Lysiuk, V.I. Pogoda**

SURFACE PLASMON RESONANCE SENSOR BASED ON POLYMER SUBSTRATE

Comparative analysis of resonant curves in gas and liquid media and kinetics of their changes have been made during albumin molecule absorption. The surface plasmon resonance (SPR) sensor with prism excitation by Kretschmann scheme in thin gold film was used. Configuration for selection of incident angle was realized by mechanical scanning for sensors based on both glass and polymer substrates. It has been shown that application of plastic substrates will provide reducing manufacture cost with maintenance of high level in SPR sensor sensitivity and will enable to develop its disk version based on an integrated chip with holographic gratings for light input-output.

Keywords: surface plasmon resonance (SPR), prism SPR excitation, plastic substrate, disk format.

1. Шмидт Д., Шварц А. *Оптоэлектронные сенсорные системы*. М.: Мир, 1991. 371 с.
2. Brecht A., Gauglitz G. Optical probes and transducers. *Biosensors and Bioelectronics*. 1995. **10**. P. 923–936.
3. Ramsden J.J. Optical biosensors. *J. Molecular Recognition*. 1997. **10**. P. 109–120.
4. Davies J. Surface plasmon resonance – the technique and its applications to biomaterial processes. *Nanobiology*. 1994. **3**. P. 5–16.
5. Кобзева И.Н. Оптические сенсоры для биосенсорных диагностических систем на основе поверхностно-плазмонного резонанса. *Вісник КДПУ*. 2009. **4**, №2. С. 53–56.
6. Shankaran D.R., Gobi K.V., Miura N. Recent advancement in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest. *Sensors and Actuators B*. 2007. **121**, №1. P. 158–177.
7. Дорожинський Г.В., Маслов В.П., Ушенін Ю.В. *Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу*. Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. 264 с.
8. Ноа Х.Д., Кірк А.Г., Табрізіан М. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress. *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. **23**. P. 151–160.
9. Войнович І.Д., Корсунський В.М. *Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения*. Киев: Сталь, 2011. 534 с.
10. Singh P. Biosensors: Historical Perspectives and Current Challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. **229**. P. 110–130.
11. Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л. *Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках*. Киев: Наукова думка, 1989. 375 с.
12. Zhang J., Zhang L., Xu W. Surface plasmon polaritons: physics and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. **45**, No. 11. P. 113001.
13. *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Ed. by R.B.M. Schasfoort and A.J. Tudos. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2008. 426 p.
14. Braundmeier A.J., Arakawa E.T. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption. *J. Phys. Chem. Solids*. 1974. **35**. P. 517–520.
15. Benjamin B.P., Weaver C. The adhesion of evaporated metal films on glass. *Proc. Roy. Soc. A*. 1961. **261**, No. 7. P. 516–531.
16. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*. Под ред. Д. Поута, К.Т.Д. Мейера. М.: Мир, 1982. 352 с.
17. Патент №103662 С2 Україна. МПК(2006.01): G01N 21/55, G01N 21/27, G01N 21/25. Багатоелементний перетворювач на основі поверхневого плазмонного резонансу у дисковому форматі. С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич. №а201111725; заявл. 04.10.2011; опубл. 11.11.2013, Бюл. №21.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна

Отримано 12.10.2016