

**С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич, Р.В. Христосенко,
А.А. Коптюх, В.І. Погода**

ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ СЕНСОРА ПОВЕРХНЕВИХ ПЛАЗМОНІВ З ТЕРМІЧНОЮ МОДИФІКАЦІЄЮ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНОЇ ПІДКЛАДКИ

Роботу присвячено виготовленню та дослідженню змінного чутливого елементу (ЧЕ) сенсора з призмовим типом збудження (конфігурація Кретчмана) поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у плівці золота та механічним опитуванням кута падіння монохроматичного світла при застосуванні полімерної підкладки, що містить періодично наноструктурований рельєф поверхні. Запропоновано термічний спосіб модифікації структурних властивостей полімерної підкладки – гаряче пресування дифракційної двовимірної ґратки, яку виготовляли за методикою двопрменевої інтерференції застосовуючи двократне експонування зразка з кутом повороту 90°. Проведено аналіз характеристик ЧЕ сенсору ППР на плоских та структурованих поверхнях полімерної підкладки після гарячого пресування.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсор, чутливий елемент, полімерна підкладка, голографічна літографія, гаряче пресування.

1. ВСТУП

Найбільш перспективними приладами для впровадження в широку практику, що надають інформацію про взаємодію молекул у газовому та рідкому середовищах з високою чутливістю в реальному часі без застосування додаткових міток та витратою малої кількості проби (мікролітри) на проведення аналізу визнані сенсори показника заломлення на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [1]. Поверхневі плазмони (ПП), або електромагнітні (ЕМ) хвилі ТМ-типу, являють собою зв'язану моду поверхневих коливань поляризованого газу вільних електронів і збуджуючого ЕМ поля оптичного діапазону, локалізовану на поверхні тонкої напівпрозорої плівки металу, що контактує з діелектриком. Згідно умови фазового синхронізму (закон збереження імпульсу в системі) збудження ПП відбувається за допомогою призми повного внутрішнього відбиття (у конфігурації Кретчмана [2,3] або Отто [4]) чи дифракційної ґратки [5], а проявляється як різкий спад у спектрі відбиття (резонансна крива або спектр ППР) при зміні кута падіння або довжини хвилі падаючого світла, що лінійно поляризоване у площині падіння. При цьому напруженість ЕМ поля резонансно підсилюється на границі поділу метал-діелектрик (до 100 разів) та загасає, при віддаленні від неї в обидва боки, по експоненціальному закону на відстані порядку довжини хвилі. Таким чином, збудження ПП має резонансний характер та визначається тільки діелектричними властивостями металу, зазвичай золота (Au) чи срібла (Ag), та контактуючого з ним досліджуваного середовища (тобто має високу чутливість до (комплексного) показника заломлення середовища біля поверхні плівки металу).

Якщо поверхня чутливого елементу ППР контактує з прозорою біологічною рідиною (плазма та сироватка крові, слина, сеча), то появу тонкого адсорбованого шару молекул (з молекулярною масою більше 10000 дальтон (Да)) безпосередньо на поверхні металу можливо легко зафіксувати по зсуву мінімуму резонансної кривої. Формально такий зсув можна описати як збільшення показника заломлення середовища, що лінійно пов'язано з масою адсорбованих молекул [6]. Для детектування певних молекул з біологічної рідини, металеву поверхню перетворювача ППР необхідно модифікувати чутливим шаром молекулярно-розпізнаючих елементів, які можуть бути біологічними (антитіла, антигени, ферменти, ДНК), біохімічними, хімічними, комбінацією цих елементів чи їх синтетичними аналогами [7,8].

© С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич, Р.В. Христосенко,
А.А. Коптюх, В.І. Погода, 2022

Однак до теперішнього часу приладам на основі ППР властиві такі недоліки, як відносно висока вартість, обмежена чутливість й продуктивність [9-11]. Розробка сенсорів ППР з поліпшеними експлуатаційними характеристиками – це комплексна задача пов'язана з механічною, програмною, оптичною та сенсорними складовими. Чутливість сенсорів ППР задається як похідна вимірюваного параметра (наприклад, резонансного кута чи довжини хвилі) по відношенню до параметра, що визначається (коефіцієнту заломлення, товщини адсорбованого шару, концентрації тощо) [12]. Ця величина строго відображає оптичну конфігурацію, підхід до вимірювань та алгоритм аналізу даних конкретного приладу. Однак, у загальному випадку, чутливість суттєво залежить від багатьох інших параметрів [13,14], у тому числі, від шумових ефектів приладу, технології виготовлення ЧЕ (який включає підкладку та металеве покриття здатне підтримувати хвилю поверхневих плазмонів), а також модифікації металевої поверхні для специфічних застосувань.

Поширення вірусної інфекції COVID-19 поставило під знак запитання розвиток світової цивілізації, поглибило економічну кризу та різко обмежило процеси глобалізації [15]. Тому сьогодні, як ніколи, виникає потреба у розробці портативних швидкодіючих біосенсорних приладів для широкомасштабної діагностики і моніторингу ефективності лікування вірусних захворювань. Концепція поліпшення властивостей ЧЕ сенсора ППР полягала у заміні скляної підкладки на полімерну та формуванні періодично наноструктурованого рельєфу поверхні за технологією термопресованої нанолітографії (тобто гарячого пресування матриці зробленої з використанням голографічної літографії), яка дозволяє точно виготовляти та репродукувати заданий шаблоном рельєф поверхні з субмікронними розмірами. Роботу присвячено розробленню змінного ЧЕ сенсорного приладу серії „Плазмон” на основі полімерної підкладки з періодично структурованим рельєфом поверхні у вигляді дифракційної двовимірної (2D) ґратки сформованою за технологією гарячого пресування. Метою розробки є підвищення чутливості перетворювача ППР, спрощення технології його виготовлення для масового застосування при значному здешевленні та підвищенні експлуатаційної якості.

2. СПЕКТРОМЕТР ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ „ПЛАЗМОН”

Одноразовий змінний ЧЕ сенсору ППР виготовляли з метою використання у контрольованому комп'ютером малогабаритному (розміри – 220×100×100 мм, вага – 2.8 кг) рефрактометрі типу „Плазмон”, що розроблено в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [16-18]. Робота сенсору базується на збудженні ППР у тонкому шарі активного металевого покриття за рахунок ретровідбиваючої скляної призми (конфігурація Кретчмана) і вимірюванні інтенсивності відбитого сигналу при механічній зміні кута падіння променя монохроматичного *p*-поляризованого світла (рис.1). Прилад 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). Унікальним для цього приладу є режим вимірювання повної кутової залежності відбиття $R(\varphi)$, що використовують для співставлення експериментальної та теоретичної кривих ППР (процедура підганяння) з метою визначення товщини (*d*) і оптичних сталих (показника заломлення (*n*), коефіцієнта екстинкції (*k*)) досліджуваної багатошарової системи, які безпосередньо пов'язані зі структурою та складом плівок [19-22]. Режим сканування невеликої ділянки ППР-кривої в околиці мінімуму, з метою визначення резонансного кута ($\varphi_{ППР}$) та вимірювання його зсуву ($\Delta\varphi_{ППР}$), використовують для дослідження кінетики зміни показника заломлення газового та рідкого середовища з часом. Застосування приладу в такому режимі призвело до розробки газоаналітичного приладу на основі масиву чутливих плівок каліксаренів [23,24] та імуносенсорів для медичної діагностики [25,26].

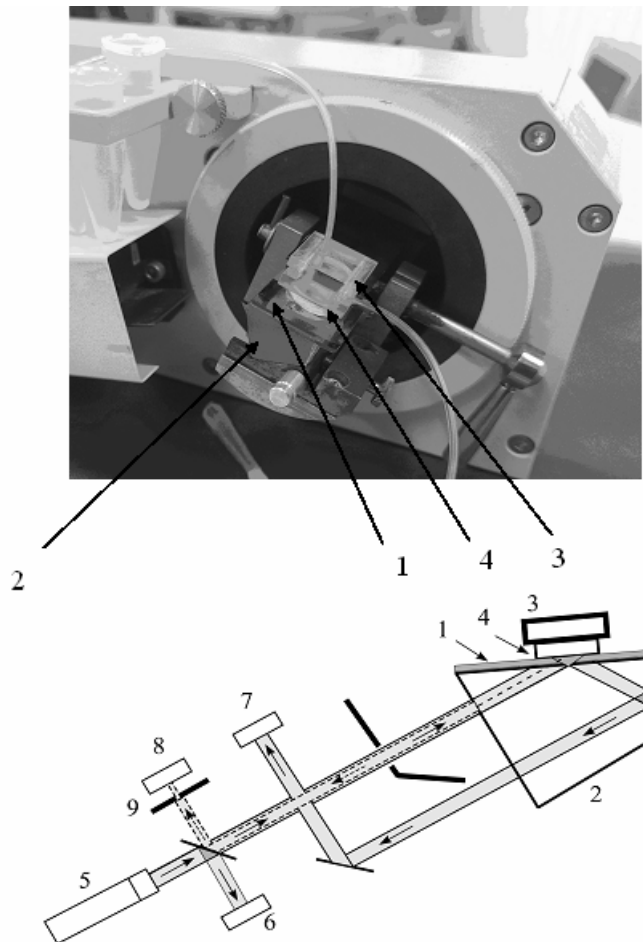


Рис. 1. Зображення та оптична схема одноканального рефрактометра „Плазмон”.

Хвилю ПП збуджують у тонкій плівці золота (~ 45 нм), яку наносять на скляну підкладку ($n = 1.61$, розмір 20×20 мм) (1) методом термічного випаровування у вакуумі і закріплюють на грані скляної ретровідбиваючої призми (для вимірювань у водному середовищі $n = 1.61$, базовий кут 65° ; у газовому – $n = 1.51$, базовий кут 45°) (2) за допомогою імерсійної рідини з відповідним показником заломлення. Для забезпечення контакту зовнішньої (робочої) сторони металевої плівки з досліджуваною пробєю (аналітом) застосовують кювету (3) з герметизуючим шаром із силіконової гуми (4). Резонансне зв'язування між фотонами збуджуючого світла та електронною плазмою на зовнішній поверхні плівки металу відбувається в результаті падіння променя p -поляризованого світла ($\lambda = 650$ нм) з боку призми і сканування внутрішньої сторони металевої плівки у діапазоні кутів більших за критичний. У якості джерела світла (5) застосовують лазерний світловипромінюючий модуль з оптичною системою формування паралельного пучка. Колімоване джерело випромінювання забезпечує високу точність визначення кута падіння, що обмежується тільки дифракційною розбіжністю променя та дає можливість одержувати найбільш коректні значення резонансної кривої в широкому діапазоні кутів. Зміну кута падіння збуджуючого випромінювання здійснюють поворотом призми на обертовій платформі за допомогою крокового двигуна. Для реєстрації випромінювання застосовують три фотодетектора: (6) контролює потужність падаючого випромінювання, (7) реєструє сигнал, відбитий від плівки металу та (8) здійснює абсолютне калібрування за кутом, фіксуючи момент максимального відбиття променя від передньої грані призми з використанням діафрагми (9). Застосування ретровідбиваючої призми із плоскими гранями

дозволяє одержати максимальну точність визначення кута падіння і виключити кутове юстування в реєстрації при обертанні за рахунок повернення світлового променя після відбиття від дзеркала на задній грані призми. Відповідний кут повороту призми визначається максимально точно за допомогою поліноміальної апроксимації і, на його базі, конструюються подальші відліки кута в абсолютних одиницях. Для подачі досліджуваного аналіта у проточному режимі з регульованою швидкістю потоку використовують перистальтичний насос Г-705 розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ.

Подальший розвиток приладів серії „Плазмон” розглянуто в огляді [27]. З метою підвищення чутливості, стабільності та продуктивності роботи приладу розроблено багатоканальні системи. Для зниження впливу шумових ефектів і одержання достовірних результатів розроблено прилад з додатковим (контрольним) каналом, показання якого зчитуються паралельно з робочим [28]. В цьому випадку, якщо під час тривалих вимірювань будуть відбуватися зміни показника заломлення аналіта, не пов'язані з адсорбцією або взаємодією молекул (наприклад, зміна температури або нестабільність лазерного випромінювача), це приведе до зміни відгуку приладу і буде зафіксовано за допомогою референтного каналу. З метою підвищення продуктивності приладу для моніторингу системи кровообігу людини та достовірного визначення трьох молекулярних маркерів системи гемостазу – фібриногену, розчинного фібрину та D-димеру у плазмі крові було застосовано чотирьохканальну модифікацію приладу з використанням розширення лазерного променя, опорного каналу порівняння та послідовного опитування масиву фотодіодів [29].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вартість та чутливість сенсорів ППР суттєво залежать від технології виготовлення ЧЕ, який включає підкладку та тонку плівку металу здатного підтримувати хвилю поверхневих плазмонів. Концепція створення ЧЕ сенсора ППР з поліпшеними властивостями полягала у заміні скляної підкладки на полімерну та застосуванні для неї термічного способу модифікації оптичних та структурних властивостей – гарячого пресування, що призводить до поліпшення його експлуатаційних характеристик і дозволяє точно виготовляти заданий матрицею (шаблоном) рельєф поверхні з субмікронними розмірами.

Переваги використання полімерної підкладки. До недоліків ЧЕ сенсору ППР на скляній основі треба віднести складну технологію виготовлення та високу ціну. Формування металевого шару та шорсткість його поверхні залежать, в першу чергу, від стану підкладки. Тому скляні підкладки потребують поверхні дуже високої якості обробки (полірування) та ретельного відмивання, що значно підвищує ціну виготовлення ЧЕ.

На оптичні характеристики перетворювача ППР суттєво впливають технологія формування металевого покриття, рельєф поверхні, що спотворює картину поглинання та розсіювання світла за механізмом неоднорідного поля, а також структурна недосконалість (дефекти, пори, границі розділу кристалітів і т.п.), які викликають флуктуації діелектричної проникності [30,31]. Усі ці фактори призводять до зміни параметрів металевієї плівки з плином часу або в наслідок взаємодії з оточуючим середовищем („старіння”), що порушує стабільність та повторюваність експлуатаційних характеристик сенсору. Поверхнева шорсткість металу істотно впливає на поширення хвилі ПП, приводячи в результаті розсіювання до її загасання, зменшення фазової швидкості і зміни форми дисперсійної кривої [32].

Для вирішення проблеми поганої адгезії благородних металів до скляних підкладок необхідне застосування проміжних шарів таких металів, як вольфрам, молібден чи хром [33]. Перехідний шар хрому формується у вигляді голок, що пронизують робочу плівку золота та значно збільшують шорсткість поверхневого рельєфу ЧЕ сенсору ППР. Рисунок 2 наочно демонструє вплив шару хрому на резонансну криву ППР для підкладки з кварцового скла ($n = 1.46$) та високої якості полірування поверхні (середньоквадратична шорсткість ~ 1.1 нм).

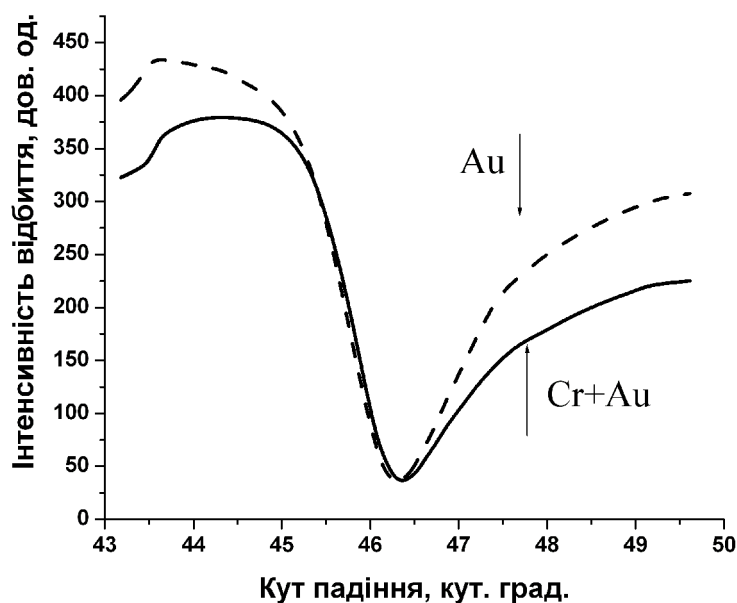


Рис. 2. Резонансні криві (повітря) для плівок золота ($d \sim 45$ нм) з перехідним шаром хрому ($d \sim 1$ нм) та без нього при використанні підкладки з кварцового скла ($n = 1.46$, СШ ~ 1.1 нм).

Недоліки ЧЕ при використанні пластикових підкладок визначаються структурою самого полімеру та способом його виготовлення. Для зменшення вартості підкладок застосовують нарізний листовий полімер отриманий по технології прокату, ознакою якого є хвилеподібність поверхневого мікрорельєфу, що збільшує розсіяння ПП та зменшує чутливість сенсора. Наявність спрямованих полімерних ланцюгів у пластиковому матеріалі призводить до подвійного променезаломлення, що перешкоджає виявленню ефекту ППР. Це призводить до ускладнення роботи сенсору, тому що оператор не знає необхідної орієнтації змінного ЧЕ при розташовуванні на призмі. Для удосконалення сенсорів ППР при використанні пластикової підкладки було застосовано термічний спосіб модифікації оптичних та структурних властивостей – гаряче пресування і показано, що при штампуванні підкладок з оптичного полікарбонату товщиною $1.2 \div 2.0$ мм у температурному діапазоні $180 \div 210^\circ\text{C}$ під тиском в інтервалі $300 \div 500$ кг/см² спостерігається відсутність подвійного променезаломлення та згладжування мікрорельєфу поверхні [34,35]. Тому, використання змінного ЧЕ на основі термопресованих пластикових підкладок здатне забезпечити підвищення чутливості перетворювача ППР та спростити роботу сенсора при збереженні спрощеної технології виготовлення та низької вартості.

ЧЕ на основі полімерної підкладки з періодично наноструктурованим рельєфом поверхні. Один з можливих способів підвищення чутливості сенсорів ППР полягає у збільшенні площі поверхні ЧЕ, що дозволяє іммобілізувати на ній більшу кількість біорецепторних одиниць. Для цього застосовують різні методики біо-хімічної модифікації поверхні металу. З метою підвищення амплітуди відгуку перетворювача ППР широкого розповсюдження набула методика орієнтованого закріплення молекул-рецепторів у своєму природному, недеформованому взаємодію з металом, стані всередині тривимірної структури полісахаридного гідрогелю – декстрану (товщиною $100 \div 200$ нм). Підхід, що заснований на дії сил електростатичного притягання між позитивно зарядженими молекулами білку і попередньо активованою матрицею карбоксиметильованого декстрану, а також спосіб регенерації поверхні матриці для її повторного використання, розроблено

фірмами-виробниками комерційних приладів Pharmacia Biosensor (Швеція) та Affinity Sensors (Англія) [36,37].

Формування періодичних наноструктур на поверхні активного металу сенсора ППР призводить до збільшення площі поверхні молекулярного зв'язування та підсилення спрямованого радіаційного випромінювання. Найбільш ефективний спосіб генерації ППІ забезпечує конфігурація Кретчмана на основі призми, але резонансна крива є досить широкою головним чином за рахунок втрат у металі. Для звуження резонансної кривої відгуку застосовують різні комбінації схем зв'язування радіаційного випромінювання з використанням призми та ґратки [38-40]. Було показано, що періодичні поверхневі структури активного металу призводять до значного підвищення чутливості у порівнянні з плоскою поверхнею металу традиційних сенсорів ППР [41]. Використання наноструктури на поверхні плівки металу визначає можливість сильного зв'язування падаючого світла з локалізованими поверхневими плазмонами (ЛПП) в залежності від її форми, розміру та складу. Підсилення чутливості традиційних ППР при використанні наноструктур пояснюють сильною взаємодією між ЛПП, розповсюдженими ППІ та зв'язаними біомолекулами, що призводить до зміни умов резонансу, а отже, додаткового зсуву резонансної кривої. Наприклад, запропоновано [42,43] змінний робочий елемент сенсора ППР на основі скляної підкладки та плівки золота, на поверхні якої для підвищення чутливості сформовані періодичні ґратки з глибиною рельєфу $10\div 24$ нм та просторовою частотою $3000\div 4000$ лін/мм при використанні методу інтерференційної літографії. Однак висока ціна та складність технології виготовлення обмежує їхнє практичне використання.

Ми пропонуємо для підвищення чутливості сенсора з призмовим типом збудження ППР, за рахунок збільшення площі поверхні молекулярного зв'язування та підсилення спрямованого радіаційного випромінювання, застосувати ЧЕ на полімерній підкладці, що містить періодично наноструктурований рельєф поверхні у вигляді дифракційної двовимірної (2D) ґратки, який сформовано за технологією термопресованої нанолітографії [44,45]. Оригінал дифракційної 2D ґратки записували на вкритих фоторезистом (Shepley 1805, товщина 1 мкм) скляних пластинах методом двопрменевої інтерференції на довжині хвилі 440 нм (He-Cd лазер KIMMON IK) застосовуючи методику двократного експонування (час $20\div 40$ с, потужність 20 мВт/см²) при двох перпендикулярних орієнтаціях зразка. Після нанесення тонкого шару срібла гальванічним способом вирощували нікелеву матрицю (прес-форму) товщиною 20 мкм, яку застосовували для тиражування за допомогою рекомбінатору на підкладки з оптичного полікарбонату (товщина 2.25 мм, показник заломлення 1.58 при $\lambda = 650$ нм) використовуючи технологію гарячого пресування. Запис дифракційної 2D ґратки (голографічний стіл Reliance Sealed Hole Table Top, NEWPORT RP), виготовлення матриці (гальванічна ванна Electroforming Tan, James River Products Inc.) та її штампування на полімерні підкладки (рекомбінатор Step and Repeat Machine, James River Products Inc.) здійснювали з використанням обладнання СП „Голографія”. Зразки полімерної підкладки після процедури гарячого пресування містили плоску та структуровану поверхні, на які наносили плівку золота ($d \sim 40$ нм) методом термічного випаровування у вакуумі (ВУП-4; залишковий тиск 4×10^{-4} Па, швидкість осадження $40\text{-}50$ Å/с).

Поверхневу структуру зразків ЧЕ сенсору ППР на полімерній підкладці, які мали після процедури гарячого пресування наноструктуровану та плоску поверхні, досліджували за допомогою атомно силового мікроскопу (АСМ). АСМ зображення поверхонь наведені на рис.3 а,б.

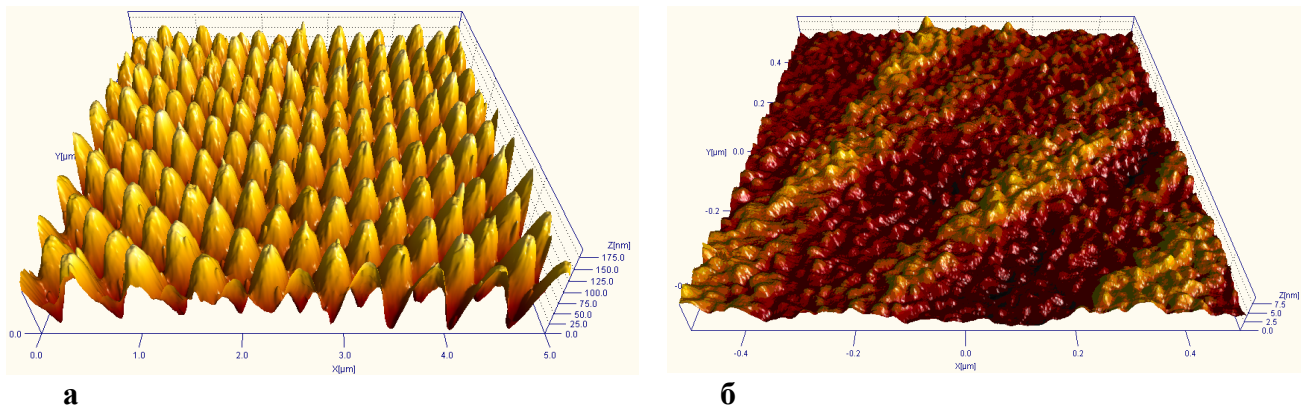


Рис.3. АСМ зображення поверхонь змінного ЧЕ сенсора ППР на підкладці з оптичного полікарбонату ($d = 2.25$ мм, $n = 1.58$ при $\lambda = 650$ нм) після гарячого пресування, який містив плоску (б) та періодично наноструктуровану (а) поверхню у вигляді дифракційної 2D ґратки, з подальшим осадженням на них тонкого ($d \sim 40$ нм) шару золота (Nanoscore IIIa).

Дослідження АСМ зображень поверхонь ЧЕ показали, що його рельєфна частина містила латерально-упорядковані структури у формі пірамід з періодом $422 \div 435$ нм (просторова частота порядку 2350 лін/мм) та глибиною рельєфу $70 \div 90$ нм, а плоска – зберігала хвилеподібний рельєф поверхні полімеру (порядку 300 нм) та мала мультифрактальну структуру поверхні плівки золота з параметрами у площині підкладки $8 \div 28$ нм та висотою $4 \div 9$ нм. Отримані дані з рис.3 а свідчать про те, що зазначена вище технологічна методика дала можливість отримати поверхневу наноструктуру з розрахунковими параметрами. Проте АСМ зображення плоскої поверхні ЧЕ (рис.3 б) спонукає до подальшої оптимізації процесу гарячого пресування з метою згладжування поверхневого рельєфу полімерної підкладки.

За допомогою рефрактометра серії „Плазмон” (рис.1) виміряли кутові залежності інтенсивності внутрішнього відбиття $R(\phi)$ (резонансні криві ППР) у повітрі для зразків ЧЕ на скляній підкладці з використанням адгезійного шару хрому (товщина плівки золота ~ 48 нм) та плоскій частині полімерної підкладки після процедури гарячого пресування (товщина плівки золота ~ 40 нм), що наведені на рис.4.

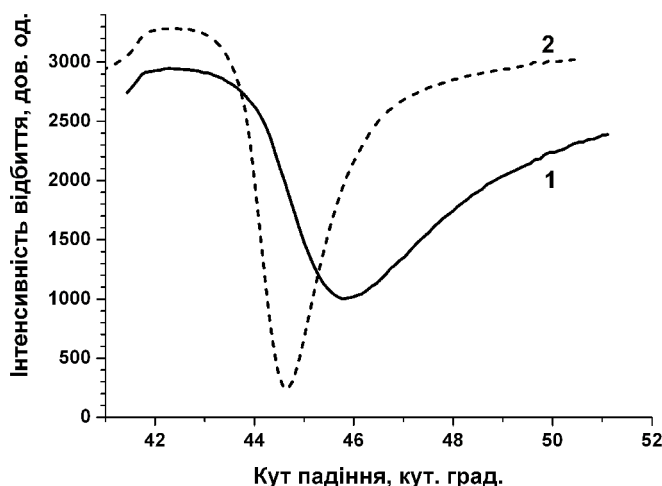


Рис. 4. Кутові спектри ППР на довжині хвилі падаючого світла 650 нм у повітрі з використанням призми ($n = 1.51$, базовий кут 45°): **1** – для плівок золота ($d \sim 40$ нм) на плоскій частині полімерної підкладки ($d = 2.25$ мм, $n = 1.58$) після процедури гарячого пресування; **2** – для плівок золота ($d \sim 48$ нм) з перехідним шаром хрому на скляній підкладці ($n = 1.61$), тобто ЧЕ традиційного виготовлення для приладу „Плазмон”.

Відомо, що найбільш ефективний спосіб генерації ПП забезпечує конфігурація Кретчмана на основі призми [46]. Розробка ЧЕ з підвищеною чутливістю заснована на комбінації схем зв'язування радіаційного випромінювання з використанням призми та ґратки для запобігання втрат в активній плівці металу. Оптимізація чутливості приладу залежить від принципу вимірювання ППР та потребує правильного вибору робочої довжини хвилі [47], а також типу та товщини плівки металу [48]. Тому плоска частина полімерної підкладки мала товщину 40 нм, що є оптимальною для структурованої частини, але робоча довжина хвилі та область кутів для структурованої частини не співпадають з тими, що застосовують у приладі „Плазмон”. Резонансна крива на скляній підкладці для товщини плівки золота 48 нм є оптимальною для приладу „Плазмон”. Ми не можемо дослідити характеристики структурованої частини ЧЕ за допомогою цього приладу, але можемо зробити деякі висновки з дослідження плоскої частини ЧЕ на полімерній підкладці. При розміщенні у приладі досліджуваного зразка на полімерній підкладці одразу було зрозуміло, що ефект подвійного променезаломлення залишився. Скоріш за все це пов'язано з великою товщиною підкладки. Рисунок 4 демонструє вплив товщини шару активного металу на характер резонансних кривих. Видно, що зменшення d_m (40 нм) відносно оптимальної товщини (48 нм) призводить до збільшення півширини кривої ППР та збільшення відбиття у мінімумі резонансу, що відповідає літературним даним [49]. Крім того, зменшення коефіцієнта заломлення полімерної підкладки (1.58) відносно скляної (1.61) також призводить до зміщення кривої ППР в область більших кутів.

У сенсорах з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу (ППР) по схемі Кретчмана падаючий та відбитий світловий потік проходять крізь призму, підкладку та об'єм плівки металу. Тому треба запобігати розсіянню на границях розподілу, які призводять до втрат, спотворенню резонансної кривої ППР та зменшенню чутливості перетворювача. Усі ці фактори треба враховувати при конструюванні модифікації приладу „Плазмон” для дослідження змінного чутливого елемента на основі полімерної підкладки, що містить періодично наноструктурований рельєф поверхні.

5. ВИСНОВКИ

Розробка ефективного чутливого елемента (ЧЕ) сенсора з призмовим типом збудження (конфігурація Кретчмана) поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у плівці золота та механічним опитуванням кута падіння монохроматичного світла на основі полімерної підкладки заснована на комбінації схем зв'язування радіаційного випромінювання з використанням призми та ґратки для запобігання втрат в активній плівці металу.

Заміна скляної підкладки на полімерну зменшила вартість ЧЕ, призвела до підвищення чутливості та спрощення технології його виготовлення, яка не потребує використання проміжних адгезійних шарів. Додатково ми застосували термічний спосіб модифікації оптичних та структурних властивостей підкладки – гаряче пресування матриці, що містила періодично наноструктурований рельєф поверхні у вигляді дифракційної двовимірної (2D) ґратки. Оригінал 2D ґратки записували на вкритих фоторезистом (Shepley 1805) скляних пластинах застосовуючи методику двопрменевої інтерференції (He-Cd лазер, $\lambda = 440$ нм) при двократному експонуванні (час 20÷40 с, потужність 20 мВт/см²) зразка з поворотом на 90°.

Характеристики ЧЕ на підкладці з оптичного полікарбонату ($d = 2.25$ мм, $n = 1.58$ при $\lambda = 650$ нм) після гарячого пресування, який містив плоску та періодично наноструктуровану поверхню у вигляді дифракційної 2D ґратки, з подальшим осадженням на них тонкого ($d \sim 40$ нм) шару золота дослідили за допомогою атомно силового мікроскопу (АСМ) та приладу „Плазмон”. АСМ дослідження показали, що використана технологічна методика дала можливість отримати латерально-упорядковані структури у формі пірамід з розрахунковими параметрами – періодом 422÷435 нм (просторовою частотою порядку 2350 лін/мм) та глибиною рельєфу 70÷90 нм. Проте, збереження хвилеподібного рельєфу

(порядку 300 нм) на плоскій частині поверхні та подвійного променезаломлення полімерної підкладки, спонукають до оптимізації процесу гарячого пресування з використанням отриманої матриці на полімерних підкладках меншої товщини.

Роботу виконано при сприянні програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України „Підтримка пріоритетних для держави наукових досліджень і науково-технічних (експериментальних) розробок - Розроблення фізичних принципів побудови новітніх функціональних наноматеріалів, елементів і систем біобезпеки”(тема 22/2-П).

Автори вдячні співробітникам спеціалізованого підприємства „Голографія” за надане обладнання та допомогу у виробництві досліджуваних зразків.

**S.O. Kostyukevych, K.V. Kostyukevych, R.V. Khrystosenko,
A.A. Koptukh, V.I. Pogoda**

SENSING ELEMENT OF THE SURFACE PLASMON SENSOR WITH THERMAL MODIFICATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF THE POLYMER SUBSTRATE

The development of an effective sensing element (ChE) sensor with a prism type of excitation (Kretschman configuration) of surface plasmon resonance (SPR) in a gold film and a mechanical survey of the angle of incidence of monochromatic light based on a polymer substrate is based on a combination of radiation binding schemes using a prism and a lattice to prevent losses in the active metal film.

Replacing the glass substrate with a polymer one has reduced the cost of ChE, led to increased sensitivity and simplification of its manufacturing technology, which does not require the use of intermediate adhesion layers. Additionally, we applied a thermal method of modifying the optical and structural properties of the substrate – hot pressing of the matrix, which contained a periodically nanostructured surface relief in the form of a diffraction two-dimensional (2D) lattice. The original 2D lattice was recorded on photoresist-covered (Shepley 1805) glass plates using the method of two-beam interference (He-Cd laser, $\lambda = 440$ nm) at double exposure (time $20 \div 40$ s, power 20 mW/cm²) of the sample with a rotation of 90° .

Characteristics of ChE on an optical polycarbonate substrate ($d = 2.25$ mm, $n = 1.58$ at $\lambda = 650$ nm) after hot pressing, which contained a flat and periodically nanostructured surface in the form of a diffraction 2D lattice, followed by the deposition of a thin ($d \sim 40$ nm) layer of gold on them was examined using an atomic force microscope (AFM) and the device "Plasmon". AFM studies have shown that the technological technique used made it possible to obtain lateral-ordered structures in the form of pyramids with calculated parameters – a period of $422 \div 435$ nm (spatial frequency of about 2350 lin/mm) and a relief depth of $70 \div 90$ nm. However, the preservation of a wave-like relief (about 300 nm) on a flat part of the surface and double ray refraction of the polymer substrate, encourage optimization of the hot pressing process using the resulting matrix on polymer substrates of smaller thickness.

Keywords: surface plasmon resonance, sensor, sensitive element, polymer substrate, holographic lithography, hot pressing.

1. Handbook of Surface Plasmon Resonance / Edited by R.B.M. Schasfoort and Anna J. Tudos. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2008. 426 p.
2. Kretschmann E., Raether H. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung A*. 1968. **123**. P. 2135–2136.
3. Kretschmann E., Determination of optical constants of metals through the stimulation of surface plasmon oscillations. *Z. Phys.* 1971. **241**. P. 313–324.
4. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* 1968. **216**. P. 398–410.
5. Teng Y.Y., Stern E.A. Plasma radiation from metal grating surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 1967. **19**. P. 511–514.
6. Vörös J. The density and refractive index of adsorbing protein layers. *Biophysical Journal*. 2004. **87**. P. 553–561.
7. Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem. Rev.* 2008. **108**. P. 462–493.

8. Tabasi O., Falamaki C. Recent advancements in the methodologies applied for the sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensors. *Analytical Methods*. 2018. **32**. P. 3899–4008.
9. Hoa X.D., Kirk A.G., Tabrizian M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress. *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. **23**. P. 151-160.
10. Singh P. Biosensors: historical perspectives and current challenges. *Sensors and Actuators B*. 2016. **229**. P. 110–130.
11. Xu Y., Bai P., Zhou X., Akimov Yu., Png C.E., Ang L.-K., Knoll W., Wu L. Optical refractive index sensors with plasmonic and photonic structures: promising and inconvenient truth (review). *Adv. Optical Mater.* 2019. 1801433 (47p.).
12. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*. 1999. **54**. P. 3-15.
13. Yeatman E.M. Resolution and sensitivity in surface plasmon microscopy and sensing. *Biosensors Bioelectron.* 1996. **11**. P. 635-649.
14. Kolomenskii A.A., Gershon P.D., Schuessler H.A. Sensitivity and detection limit of concentration and adsorption measurements by laser-induced surface-plasmon resonance. *Appl. Opt.* 1997. **36**. P. 6539-6547.
15. Комісаренко С.В. Світова коронавірусна криза. Київ: ЛАТ&К, 2020. 120 с.
16. Ширшов Ю.М., Венгер Є.Ф., Прохорович А.В., Ушенін Ю.В., Мацас Є.П., Чегель В.І., Самойлов А.В. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення: пат. UA 46018 C2. МПК(2006): G01N 21/55. №97105153, Заявл. 22.10.1997; Опубл. 15.05.2002, Бюл. № 5.
17. Shirshov Y.M., Chegel V.I., Subota Y.V., Matsas E.P., Kostioukevich E.V., Rachcov A.E., Merker R. Biosensors based on SPR and optimization of their working parameters. *Proc. of SPIE*. 1995. **2780**. P. 257–260.
18. Бекетов Г.В., Климов О.С., Матяш І.С., Оберемок Є.А., Руденко С.П., Савенков С.М., Самойлов А.В., Сердега Б.К., Ушенін Ю.В., Ширшов Ю.М. Фізичні основи поляриметрії високої інформативної здатності / Під редакцією Б.К. Сердеги. – Київ: НТУУ „КПІ” ВП ВПК „Політехніка”, 2013. 249 с. ISBN 978-966-622-608-5.
19. Kostioukevich S.A., Shirshov Y. M., Matsas E. P., Chegel V. I., Stronski A. V., Subbota Y. V., Shepelyavi P. E. Application of surface plasmon resonance for the investigation of ultrathin metal films. *Proc. of SPIE*. 1995. **2648**. P. 144–151.
20. Костюкевич С.О., Христосенко Р. В., Костюкевич К.В., Коптюх А.А., Суровцева О.Р., Крючин А.А. Молекулярний аналіз тонких плівок різної природи на основі спектроскопії поверхневих плазмонів. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2018. **20**. №4. С. 5–20.
21. Костюкевич К.В., Ширшов Ю.М., Христосенко Р.В., Самойлов А.В., Ушенін Ю.В., Костюкевич С.А., Коптюх А.А. Особенности углового спектра поверхностного плазмон-поляритонного резонанса в геометрии Кретчмана при исследовании латексной водной суспензии. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2018. **53**. С. 220-239.
22. Ширшов Ю.М., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Грідіна Н.Я., Костюкевич С.А., Ушенін Ю.В., Самойлов А.В. Оптичний контроль межі розподілу між поверхнею золота та зразками клітин крові. *Оптоэлектроника та напівпровідникова техніка*, 2021. **56**. С. 134-155.
23. Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Shirshov Yu.M., Kostyukevych S.A., Samoylov A.V., Kalchenko V.I. Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2011. **14**. №3. P. 313–320.
24. Kostyukevych K. V., Khristosenko R. V., Pavluchenko A. S., Vakhula A. A., Kazantseva Z. I., Koshets I. A., Shirshov Yu. M. A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films. *Sensors and Actuators B*. 2016. **223**. P. 470–480.
25. Kostyukevych K.V., Snopok B.A., Shirshov Yu.M., Kolesnikova I.N., Zinio S.A., Lugovskoi E.N. New optoelectronic system based on the surface plasmon resonance phenomenon: application to the concentration determination of DD-fragment of fibrinogen. *Proc. of SPIE*. 1998. **3414**. P. 290-301.
26. Khristosenko R. V. Optimization of surface plasmon resonance based biosensor for clinical diagnosis of the Epstein-Barr herpes virus disease. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. **19**. №1. P. 84–89.
27. Самойлов А.В. Тенденції розвитку сенсорних приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу. *Оптоэлектроника та напівпровідникова техніка*. 2021. **54**. С.5-26.
28. Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Загородня С.Д., Костюкевич С.О., Коптюх А.А., Крючин А.А., Олексенко П.Ф. Молекулярна діагностика на основі кутової спектроскопії поверхневих плазмонів. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2020. **22**. №3. С.14-30.
29. Kostyukevych S.O., Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Lysiuk V.O., Koptiyukh A.A., Moscalenko N.L. Multielement surface plasmon resonance immunosensor for monitoring of blood circulation system. *Optical Engineering*. 2017. **56** (12). P. 121907 (1-8).

30. Verkerk M.J., Raaijmakers I.J.M.M. Topographic characterization of vacuum-deposited films by optical methods. *Thin Solid Films*. 1985. **124**. P. 271-275.
31. Parmigiani F., Scagliotti M., Samoggia G., Ferraris G. P. Influence of the growth conditions on the optical properties of thin gold films. *Thin Solid Films*. 1985. **125**. P. 229-234.
32. Braundmeier A. J., Arakawa E. T. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption. *Journal Physics Chemistry Solids*. 1974. **35**. P. 517-520.
33. Benjamin B.P., Weaver C. The adhesion of evaporated metal films on glass. *Proc. Roy. Soc. A*. 1961. **261**. No.7. P. 516-531.
34. Костюкевич С.О., Коптюх А.А., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Погода В.І. Спосіб виготовлення робочого елемента перетворювача з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу на полімерній підкладці: пат. на кор. модель UA 129757 U. МПК (2006): G01N 21/55; B82Y 20/00. №u201805163, Заявл. 10.05.2018; Опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
35. Костюкевич С.О., Коптюх А.А., Костюкевич К.В., Лисюк В.О., Погода В.І., Христосенко Р.В., Самойлов А.В., Ушенін Ю.В., Суровцева О.Р., Крючин А.А. Удосконалення сенсорів з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу на полімерній основі. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2019. **21**. № 3. С. 3-19.
36. Liedberg B., Lundstrom I., Stenberg E. Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B*. 1993. **11**. P. 63-72.
37. Lofas S., Johnsson B., Tegendal K., Ronnberg I. Dextran modified gold surfaces for surface plasmon resonance sensors: immunoreactivity of immobilized antibodies and antibody-surface interaction studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 1993. **1**. P. 83-89.
38. Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Maria J., Gray S.K., Rogers J.A., Nuzzo R.G. Nanostructured plasmonic sensors. *Chem. Rev.* 2008. **108**. No.2. P. 494-521.
39. Hlubina P., Urbancova P., Pudis D., Goraus M., Jandura D., Ciprian D. Ultrahigh-sensitive plasmonic sensing of gas using a two-dimensional dielectric grating. *Optics Letters*. 2019. **44**. No.22. P. 5602-5605.
40. Костюкевич К.В., Крючина Є.А., Крючин А.А., Костюкевич С.О. Оптичні біосенсори на основі гібридних наноструктур та мета матеріалів. *Медицина інформатика та інженерія*. 2021. №2. С.14-33.
41. Alleyne C.J., Kirk A.G., McPhedran R.C., Nicorovici N.-A.P., Maystre D. Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures. *Opt.Express*. 2007. **15**. No.13. P. 8163-8169.
42. Indutnyi I., Ushenin Yu., Hegemann D., Vandenbossche M., Myn'ko V., Shepeliavyi P., Lukaniuk M., Korchovyi A., Khrystosenko R. Enhancing surface plasmon resonance detection using nanostructured Au chips. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**. P. 535 (6p).
43. Індутний І.З., Ушенін Ю.В., Минько В.І., Шепелявий П.Є., Луканюк М.В., Дорожинський Г.В. Прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ. Патент України на корисну модель № 128187; опубл. 10.09.2018, бюл. № 17.
44. Brueck S.R.J. Optical and interferometric lithography – nanotechnology enablers. *Proc. IEEE*. 2005. **93**(10). P. 1704-1721.
45. Костюкевич С.О., Христосенко Р.В., Костюкевич К.В., Коптюх А.А., Погода В.І. Ефективний робочий елемент сенсора з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу. Заявка на патент України №a202102589 від 17.05.2021, МПК (2006.01): G01N 21/55.
46. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*. 1999. **54**. P. 3-15.
47. de Bruijn H.E., Kooyman R.P.H., Greve J. Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations. *Applied Optics*. 1992. **31**. No.4. P. 440-442.
48. Fontana E. Thickness optimization of metal films for the development of surface-plasmon-based sensors for nonabsorbing media. *Applied Optics*. 2006. **45**. No.29. P. 7632-7642.
49. Kostiukevych K.V. Transducer based on surface plasmon resonance with thermal modification of metal layer properties. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. **19**. № 3. P. 255-266.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна
E-mail: skostyukevych@gmail.com
E-mail: biosen@isp.kiev.ua

Отримано 15.08.2022