

**Р.В. Христосенко, Е.В. Костюкевич, Ю.В. Ушенин,  
А.В. Самойлов**

## **УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ЗА СЧЕТ ОПТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СЕНСОРНЫХ ПРИБОРОВ ТИПА “ПЛАЗМОН”**

В работе рассмотрены способы повышения чувствительности и быстродействия преобразователей, в которых используется эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР) за счет оптимизации оптической конфигурации приборов типа “Плазмон”, оптимизации соотношения металл/длина волны источника излучения, а также применения схемы с двулучевым источником излучения.

**Ключевые слова:** поверхностный плазмонный резонанс, оптический сенсор.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Последние десятилетия отмечены интенсивным развитием исследований в области создания малогабаритных сенсорных приборов для количественного контроля химических и биологических веществ на молекулярном уровне. Потенциальное применение био-химических сенсоров (БХС) в медицине и сельском хозяйстве, фармацевтической, пищевой, химической, угольной и нефтегазовой промышленности, военных системах безопасности для предупреждения террористических актов различной направленности, для контроля качества питьевой воды и экологического мониторинга окружающей среды, а также научно-исследовательской деятельности широкого спектра связано с необходимостью улучшения качества жизни. В БХС объединили специфичность и чувствительность био-химических систем с вычислительными возможностями микропроцессора, что позволяет решать сложные аналитические задачи достаточно просто и эффективно. Это обусловлено возможностью миниатюризации и автоматизации оборудования при значительном сокращении времени анализа (с нескольких часов до 10-40 минут) и упрощении аналитической процедуры (проведением анализа в одну стадию).

БХС называют аналитические устройства, содержащие био-химический чувствительный элемент близко связанный либо интегрированный внутри преобразователя. Преобразование биохимического распознающего сигнала в электронный сигнал, пропорциональный концентрации исследуемого вещества или набору веществ, осуществляется с помощью оптической, электрохимической, термической или механической схем детектирования [1]. В настоящее время наиболее перспективными для исследований и внедрения в широкую практику признаны оптические сенсоры [2], в которых измеряемые характеристики света (интенсивность поглощения, отражения или люминесценции и т.д.) изменяются с присутствием связанного аналита. В приборах типа “Плазмон” фиксируется изменение угловой резонансной зависимости отражения, в частности, резонансный угол поверхностного плазмонного резонанса (ППР). К наиболее важным преимуществам оптических сенсоров следует отнести возможность неразрушающего бесконтактного обнаружения; высокую чувствительность, скорость отклика, плотность передачи данных; нечувствительность к электромагнитным (вне оптического диапазона) и радиационным полям; способность передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния, а также удобство применения интегральной технологии. Недостатками являются достаточно высокая, хотя и селективная чувствительность к световым помехам и определенная подверженность влиянию температуры.

Поверхностные плазмоны (ПП) – это нормальные моды плотности заряда, существующие на границе раздела между диэлектриком и металлом. Резонансное связывание ПП с фотонами света, линейно поляризованного в плоскости падения, с помощью призмы или дифракционной решетки приводит к возбуждению сильной электромагнитной волны, которая распространяется вдоль границы металл/диэлектрик, экспоненциально затухая в направлении оптически менее плотной среды на расстоянии порядка длины волны [3]. Существование волны ПП определяется диэлектрическими свойствами металла, обычно золота или серебра, и контактирующего с металлом диэлектрического слоя (аналита), а проявляется как резкий минимум в спектре отражения света, который обычно отслеживается при измерении длины волны, угла падения или интенсивности отраженного света. Сенсорный прибор на основе ППР измеряет изменения коэффициента преломления, вызываемые адсорбцией или взаимодействием молекул на его металлической поверхности в реальном масштабе времени без химического присоединения к исследуемым объектам хромофоров, ферментов и других фрагментов в качестве метки [4]. При этом исследователь получает дополнительную информацию о кинетике детектируемых процессов с высокой чувствительностью и достоверностью, затрачивая на проведение анализа малые количества пробы (микролитры) [5].

Разработка оптических сенсоров с улучшенными характеристиками является комплексной задачей и включает аналитические исследования, связанные с механической, программной, оптической и сенсорной составляющими. Представляемая работа посвящена анализу условий достижения оптимальных характеристик преобразователей, использующих эффект ППР в тонкой пленке золота за счет оптической части приборов.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Малогобаритный компьютеризованный прибор типа “Плазмон” разработан в Институте физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАНУ. Принцип работы прибора (рис. 1) основан на эффекте призмного возбуждения (базовый угол  $65^\circ$ , базовая грань  $20 \times 20$  мм) волны поверхностного плазмона (ВПП) в тонкой пленке золота с использованием метода ослабленного полного отражения по схеме Кретчмана и измерении интенсивности отраженного сигнала при изменении угла падения лазерного луча  $p$ -поляризованного света ( $\lambda = 650$  нм). Прибор позволяет производить абсолютную калибровку по углу и обеспечивает измерение полной резонансной кривой с механической разверткой угла падения в пределах  $18^\circ$  на воздухе ( $12^\circ$  в стекле) и точностью 10 угловых секунд, что позволяет определять изменения показателя преломления на 0,00005.

ВПП возбуждали в тонкой пленке золота (1), нанесенной на стеклянную подложку методом термического испарения в вакууме и закрепленной на грани стеклянной ретроотражающей призмы (2) с помощью иммерсионной жидкости соответствующего показателя преломления. При этом внешняя сторона золотой пленки контактировала с исследуемой пробой (3). Резонансное связывание между фотонами возбуждающего света и электронной плазмой на внешней поверхности пленки металла происходило в результате падения луча света (4) со стороны призмы и сканирования внутренней стороны металлической пленки в диапазоне углов больше критического. Изменение угла падения возбуждающего излучения осуществляли за счет поворота призмы на вращающейся платформе с помощью шагового двигателя. Для обеспечения контакта рабочей стороны металлической пленки с жидкой пробой применяли кювету (объем 100 мкл) с герметизирующим слоем из силиконовой резины и перистальтический насос Г-705, разработанный в Институте физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАНУ, что позволило проводить измерения в проточном режиме с регулируемой скоростью потока. Сигнал, отраженный от металлической поверхности, фиксировали фотодетектором ФД-263.

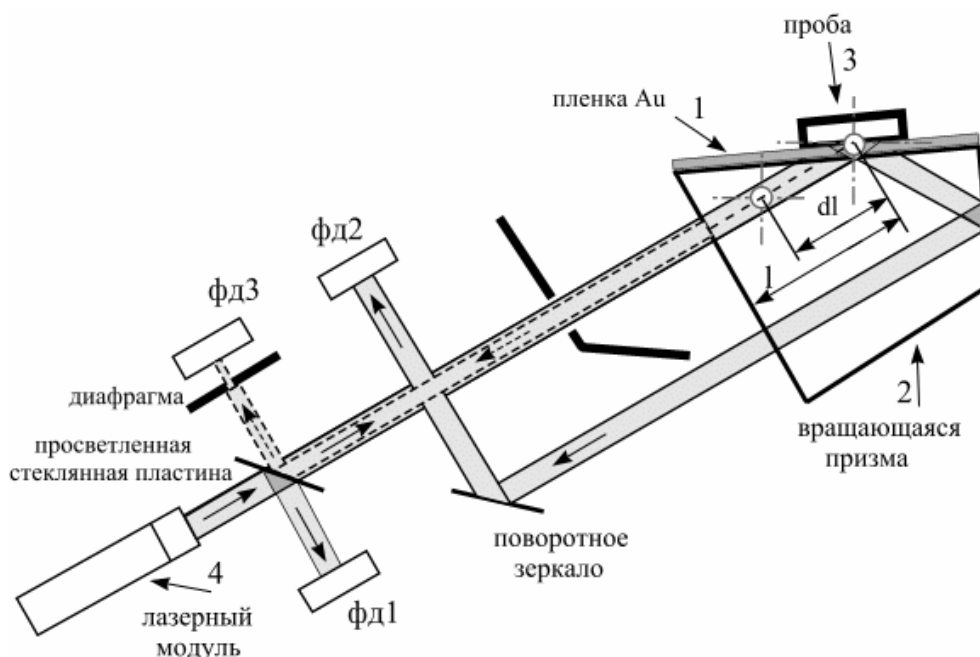


Рис. 1. Оптическая схема прибора “Плазмон” с призмным возбуждением ППР в пленке золота по схеме Кретчмана и конфигурации опроса угла.

**Оптимизация оптической конфигурации прибора для получения наиболее корректных значений резонансной кривой.** В приборе источником света является лазерный светоизлучающий модуль с оптической системой формирования параллельного пучка. Это обеспечивает высокую точность определения угла падения, которая ограничивается только дифракционной расходимостью луча и дает возможность получать наиболее корректные значения резонансной кривой в широком диапазоне углов.

Использование ретроотражающей призмы с плоскими гранями позволяет получить максимальную точность определения угла падения и исключить угловую юстировку в регистрации при вращении посредством возврата светового пучка после отражения от зеркала на задней грани призмы. Пучок света пересекает боковую грань призмы, расположенной на вращающейся платформе, и освещает участок пленки золота, находящийся внутри измерительной кюветы.

Для регистрации излучения применяют три фотодиода: фд1 контролирует мощность падающего излучения, фд2 регистрирует отраженный свет и фд3 осуществляет абсолютную калибровку по углу, фиксируя момент максимального отражения света от передней грани призмы с использованием диафрагмы шириной 100 мкм. Соответствующий угол поворота призмы определяется максимально точно с помощью полиномиальной аппроксимации, и на его базе конструируются дальнейшие отсчеты угла в абсолютных единицах.

Для получения точных значений интенсивности отраженного света оптимизировано соотношение геометрических параметров падающего пучка света с размерами элементов прибора.

- Интенсивность отраженного света регистрируется фотоприемником с размерами, превышающими толщину параллельного пучка, при этом регистрируется вся мощность, независимо от однородности освещения по площади светового пятна.

- Для минимизации перемещения пятна по поверхности золотой пленки ось поворота платформы не совпадает с центром кюветы, а смещена по направлению к источнику света на расстояние  $\delta l$ , равное  $(n-1)l$ , где  $l$  – расстояние от центра кюветы до точки вхождения падающего пучка в призму,  $n$  – показатель преломления призмы.

- Источник света имеет размер щели испускания  $10 \times 0.2$  мкм и формирует луч с расходимостью  $(10 \times 40)^\circ$  соответственно параллельно и перпендикулярно излучающему

штриху. В этом случае при регистрации полной мощности светодиода площадь измерительной кюветы ограничена диаметром 8 мм и толщиной 50–100 мкм, тогда как ее размер в приборе составляет 20×20 мм.

**Оптимизация соотношения металл/длина волны источника излучения для повышения чувствительности.** Выбор соотношения металл/длина волны источника излучения является основополагающим для работы приборов на основе ППР с оптимальной чувствительностью. Авторы [6] исследовали такие соотношения для алюминия, кадмия, меди, золота, индия и серебра. Мы провели сравнительный математический анализ чувствительности прибора типа “Плазмон” к изменению показателя преломления исследуемой среды с инфракрасным источником излучения (820 нм) относительно использования источника видимого света (650 нм), а также подтвердили расчеты экспериментально.

Форма резонансной кривой ППР и угловое положение минимума ППР ( $\varphi_{ППР}$ ) определяются диэлектрическими свойствами металла, в нашем случае золота, и контактирующего с металлом диэлектрического слоя (аналита). В результате адсорбции молекул на золотую поверхность или изменения показателя преломления аналита изменяются свойства границы раздела и происходит трансформация резонансной кривой. При этом кинетическая кривая ППР или сенсограмма может записываться в двух режимах. Предпочтительным считается в качестве выходного сигнала прибора отслеживать смещение положения резонансного угла во времени. При этом используют две процедуры определения минимума ППР: а) измеряется вся резонансная кривая и находится ее минимум; б) производится сканирование резонансной кривой вблизи минимума (режим трека) в диапазоне углов ( $\varphi_{ППР} \pm 0.5^\circ$ ), что повышает чувствительность и быстродействие прибора [7]. Второй режим заключается в выборе рабочей точки на склоне ППР-кривой и отслеживании изменения интенсивности отраженного излучения при фиксированном угле падения во времени. Резонансную кривую отражения регистрируют управляющей программой в текущий момент времени, а результаты измерений математически обрабатывают по специально разработанному алгоритму.

Теоретические кривые отражения (рис. 2) для многослойной системы “стеклянная призма ( $N_{II} = 1,515+0\cdot i$ ) – пленка золота ( $N_{Au} = 0,16+3,37\cdot i$ , толщина 50 нм) – вода ( $N_B = 1,333+0\cdot i$ )” и падающего  $p$ -поляризованного монохроматического излучения с длинами волн 650 и 820 нм рассчитывали (Mathcad 13.1) как функцию угла падения, используя формулы Френеля и математический формализм матриц рассеивания Джонса [8].

В режиме фиксации углового положения минимума ППР теоретический расчет показывает, что при использовании лазера с длиной волны 650 нм, изменение показателя преломления среды на 0,0001 приводит к смещению углового положения минимума ППР на 0,0095 угловых градусов. При аналогичном изменении показателя преломления среды с использованием инфракрасного источника излучения ( $\lambda = 820$  нм) положение резонансного угла изменяется на 0,0076 градуса. Таким образом, использование большей длины волны приводит к меньшему сдвигу резонансного угла, а значит, снижению чувствительности к изменению по показателю преломления  $d\varphi/dn$  в 1,25 раза.

При работе прибора типа “Плазмон” в режиме изменения интенсивности отраженного излучения при фиксированном угле падения на склоне резонансной кривой ППР чувствительность определяется крутизной склона, т.е. значением производной интенсивности по углу  $dI/d\varphi$ . Результат дифференцирования расчетных резонансных кривых для исследуемых длин волн возбуждения поверхностных плазмонов ( $\lambda = 650$  и 820 нм) представлен на рис. 3. Из рисунка видно, что при длине волны 650 нм максимум производной равен 0,48886 при угле 61,8335, а при длине волны 820 нм максимальное значение производной равно 1,305088 при угле 58,764. Это означает, что в режиме измерений на склоне кривой ППР при длине волны 820 нм чувствительность к изменению показателя преломления в 2,67 раза выше, чем при длине волны 650 нм.

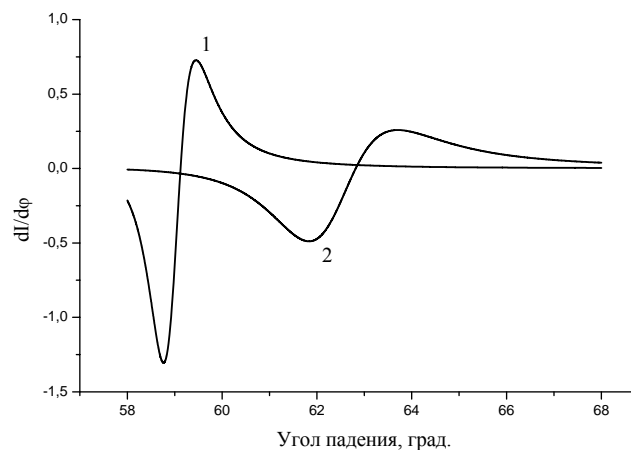
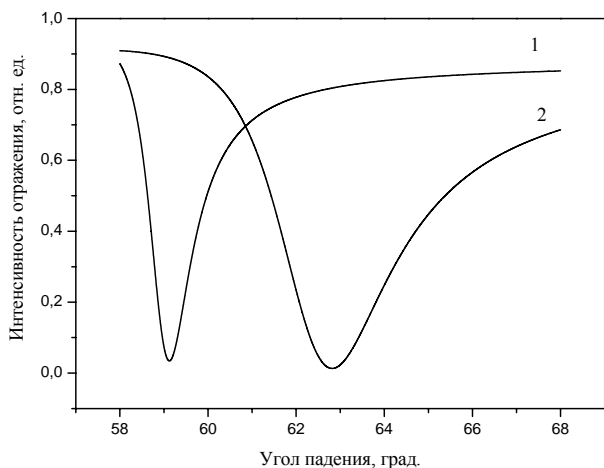


Рис. 2. Теоретические зависимости интенсивности отраженного излучения от угла падения на пленку золота для разных длин волн возбуждения поверхностных плазмонов: 1 –  $\lambda = 820$  нм, 2 – 650 нм.

Рис. 3. Результат дифференцирования теоретических зависимостей интенсивности отраженного излучения от угла падения на пленку золота для разных длин волн возбуждения поверхностных плазмонов: 1 –  $\lambda = 820$  нм, 2 – 650 нм.

Таким образом, применение источника излучения с длиной волны 820 нм по сравнению с 650 нм сужает резонансную кривую, что увеличивает крутизну склона и дает возможность повысить чувствительность в 2,67 раза. Однако при этом вся резонансная кривая сдвигается по углу меньше, что дает в результате коэффициент увеличения общей чувствительности равный 2,14. Полученные результаты нашли свое отражение в патенте [9]. Аналогичные расчеты по изменению чувствительности прибора типа “Плазмон” относительно длины волны источника излучения 650 нм были сделаны для других длин волн, что демонстрирует рис. 4. Этот рисунок поможет экспериментатору выбрать необходимую длину волны для решения конкретной задачи.

Для проверки теоретических расчетов был создан дополнительный прибор типа “Плазмон”, включающий источник излучения с длиной волны 820 нм. В ходе эксперимента в кювету последовательно подавали дистиллированную воду с показателем преломления  $n = 1,33303$ , 1%-й раствор глицерина в дистиллированной воде ( $n = 1,33416$ ) (показатель преломления глицерина 1,47399) и опять воду. Эту процедуру повторяли три раза. Измерения выполняли на левом склоне резонансной кривой ППР. Результаты эксперимента представлены на рис. 5. Поскольку использовали двухканальную модификацию прибора типа “Плазмон”, по оси ординат приведена разница показаний рабочего и опорного каналов. Из рисунка видно, что отклики приборов с разными источниками возбуждения отличаются по величине. Чувствительность прибора к изменению показателя преломления исследуемой среды с источником излучения 820 нм увеличивается в 2,4 раза, что неплохо согласуется с компьютерным моделированием. Несовпадение теоретического и экспериментального коэффициента увеличения чувствительности связано с различием показателей преломления иммерсионной жидкости, материала призмы и стеклянной подложки. Применение длинноволновых источников излучения позволяет также изучать более толстые слои на поверхности пленки золота из-за увеличения глубины проникновения затухающего электромагнитного поля, а также работать с материалами, имеющими сильное поглощение в видимой области спектра и прозрачными в инфракрасной.

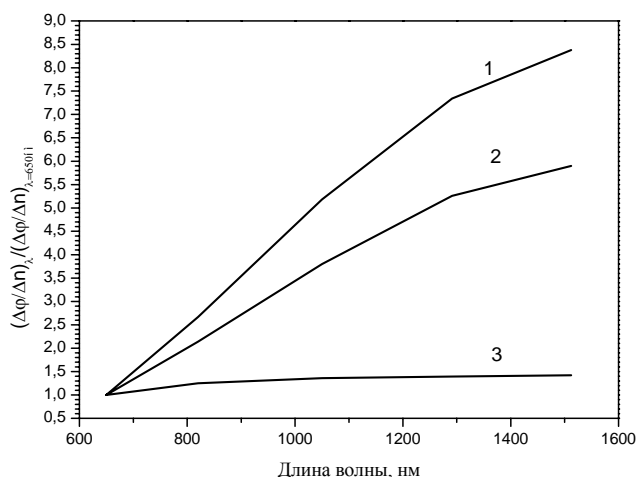


Рис. 4. Расчетные зависимости изменения чувствительности прибора к изменению коэффициента преломления ( $n$ ) внешней среды от длины волны источника излучения ( $\lambda$ ) относительно длины волны 650 нм: 1 – измерение крутизны кривой ППР; 2 – общее измерение с учетом кривых 1 и 3; 3 – измерение сдвига углового положения минимума кривой ППР.

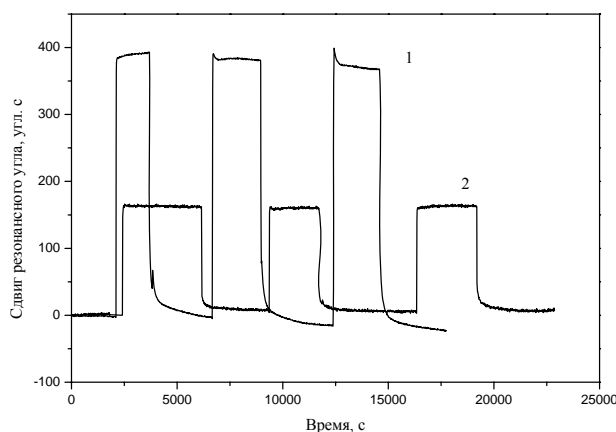


Рис. 5. Экспериментальные кинетические кривые ППР при последовательной подаче в кювету дистиллированной воды и водного однопроцентного раствора глицерина для разных длин волн возбуждения поверхностных плазмонов: 1 –  $\lambda = 820$  нм, 2 – 650 нм.

**Применение схемы с двулучевым источником излучения как способ повышения быстродействия.** Блок-схема прибора для экспрессного анализа молекулярного взаимодействия на основе эффекта ППР представлена на рис. 6. Прибор содержит призму полного внутреннего отражения (1) с нанесенным на ее поверхность металлическим тонкослойным рабочим элементом (2). Осветительная система (3) содержит два идентичных источника  $p$ -поляризованного монохроматического света. Излучение от этих двух источников попадает на рабочий элемент со стороны призмы в одну точку, но с определенным смещением по углу падения. Свет, отраженный от границы раздела призма – металлическая пленка, попадает на систему детектирования света (4), которая содержит два фоточувствительных элемента (5, 6) и устройство сравнения выходных сигналов фоточувствительных элементов (7). Поворачивая призму относительно осветительной системы, мы изменяем угол падения излучения на рабочий элемент сенсора. А с помощью двух фоточувствительных элементов фиксируем величину интенсивности отраженного света. Следовательно, мы можем снимать одновременно две резонансные кривые, параметры которых определяются диэлектрическими свойствами граничащих сред и, в частности, зависят от оптических параметров и толщины молекулярного слоя, адсорбированного на металлической поверхности. В этом случае в качестве характеристического параметра резонансной кривой, который, в свою очередь, является выходным параметром сенсорного устройства, можно выбрать величину угла падения, при которой разность интенсивностей отраженных сигналов от двух источников минимальна (рис. 7). Таким образом, чтобы зафиксировать факт протекания молекулярной реакции на поверхности рабочего элемента, нужно с помощью устройства сравнения выходных сигналов фоточувствительных элементов (7) измерить разницу интенсивностей двух отраженных сигналов при определенном угле сканирования. При этом на получение выходной характеристики прибора затрачивается несколько секунд, и нет необходимости в измерении шаг за шагом всей резонансной кривой или ее части для определения резонансного минимума, т.е. повышается быстродействие. Предлагаемый способ получения выходной информации не требует операций, программно-управляемых с помощью компьютера. Поэтому значительно упрощается конструкция прибора, уменьшаются его габариты и снижается стоимость. Все преимущества предлагаемого устройства нашли свое отражение в патенте [10].

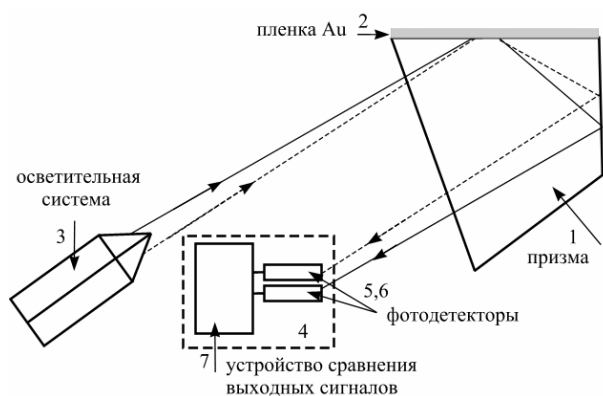


Рис. 6. Блок-схема прибора типа “Плазмон” с двулучевым источником излучения.

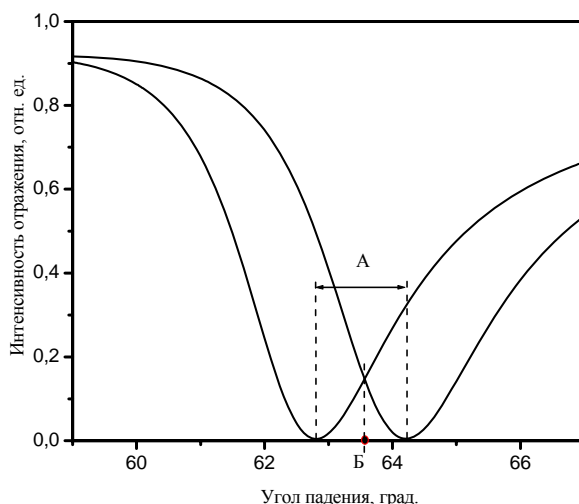


Рис. 7. Резонансные кривые ППР, полученные в результате облучения пленки золота двумя идентичными источниками света в одной точке со смещением по углу падения (А). Характеристическим параметром прибора является величина угла падения, при которой разность интенсивностей двух отраженных сигналов минимальна (Б).

## ВЫВОДЫ

Работа посвящена исследованию влияния оптической части сенсоров типа “Плазмон”, которая включает источник и приемник излучения, на повышение чувствительности и быстродействия прибора. Рассмотрены такие способы, как оптимизация оптической конфигурации приборов типа “Плазмон”, оптимизация соотношения металл/длина волны источника излучения, а также применение схемы с двулучевым источником излучения.

Лазерный светоизлучающий модуль с оптической системой формирования параллельного пучка обеспечил высокую точность определения угла падения. Применение ретроотражающей призмы с плоскими гранями позволило получить максимальную точность определения угла падения и исключить угловую юстировку в регистрации при вращении. Для получения точных значений интенсивности отраженного света оптимизировано соотношение геометрических параметров падающего пучка света с размерами элементов прибора.

Теоретически и экспериментально показано, что при работе прибора типа “Плазмон” использование инфракрасного источника излучения (820 нм) позволяет улучшить чувствительность прибора к изменению показателя преломления аналита более чем в два раза по сравнению с источником видимого света (650 нм).

В приборе с двулучевым источником излучения сравниваются сигналы двух фоточувствительных элементов, а характеристическим параметром является величина угла сканирования, при которой разность интенсивностей отраженных сигналов от двух источников минимальна. Предлагаемый способ получения выходной информации не требует операций, программно-управляемых с помощью компьютера. Поэтому значительно упрощается конструкция прибора, уменьшаются его габариты и снижается стоимость, что открывает возможность создания переносных экспресс-лабораторий.

**R.V. Khristosenko, Ye.V. Kostyukevich, Yu.V. Ushenin, A.V. Samoylov**

**IMPROVEMENT OF EXPLOITATION PARAMETERS OF TRANSDUCERS  
BASED ON SURFACE PLASMON RESONANCE VIA OPTIMIZATION  
OF OPTICAL PARTS IN SENSOR DEVICES OF THE "PLASMON" TYPE**

Considered in this work are the ways to enhance sensitivity and fast response of transducers based on the phenomenon of surface plasmon resonance due to optimization of optical configuration in devices of the "Plasmon" type, optimization of the ratio metal/wavelength of the radiation source as well as using the scheme of a double-beam radiation source.

**Keywords:** surface plasmon resonance, optical sensor.

1. *Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И.* Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2008. – **6**. – С. 1-17.
2. *Шмидт Д., Шварц А.* Оптоэлектронные сенсорные системы. – М.: Мир. – 1991.
3. *Поверхностные поляритоны* / Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. – М.: Наука. – 1985.
4. *Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевский В.Л.* Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. – К.: Наукова думка. – 1989.
5. *Войнович І.Д., Яворський І.О., Грабовський Б.О.* Плазмонний резонанс. Досягнення і перспективи // НТІ. – 2014. – **2**. – С. 37-46.
6. *de Bruijn H.E., Kooyman R.P.H., Greve J.* Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations // Appl. Opt. – 1992. – **31**, No 4. – P. 440-442.
7. *Ширшов Ю.М., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Ушенин Ю.В., Мирский В.М.* Анализ и численное моделирование ППР–спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2004. – **6**, № 3. – С. 3-18.
8. *Азаам Р., Башара Б.* Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир. – 1981.
9. *Патент № 58775* Україна, МПК (2011.01) G01N 21/55. Сенсор для аналізу біохімічних середовищ / *Самойлов А.В., Ушенин Ю.В., Христосенко Р.В.*; Заявл. 27.09.2010; №u201011504. Опубл. 26.04.2011. Бюл. №8.
10. *Патент № 63781А* Україна, МПК7 G01N 21/55. Пристрій для експресного аналізу біомолекулярних середовищ на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу / *Ширшов Ю.М., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Костюкевич К.В., Ушенин Ю.В.*; Заявл. 24.06.2003; №2003065876. Опубл. 15.01.2004. Бюл. №1.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины  
проспект Науки, 41  
03680 Киев, Украина

Получено 23.04.2015