

## ПОКРАЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРІВ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ ЗА РАХУНОК МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛЕВОГО ШАРУ

К. ф.-м. н. Р. В. Христосенко, к. ф.-м. н. А. В. Самойлов, к. ф.-м. н. К. В. Костюкевич,  
к. ф.-м. н. С. О. Костюкевич, О. Р. Суровцева, Ю. В. Ушенін

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Україна, м. Київ

khristosenko@ukr.net

*Проведено аналіз робочих характеристик сенсорів поверхневого плазмонного резонансу (ППР) на основі плівок срібла та золота. З метою підвищення чутливості, точності вимірювань та стабільності роботи приладів ППР запропоновано два варіанти виготовлення активного металевого покриття: застосування біметалевої структури Ag/Au, що поєднує переваги обох шарів, та плівки золота з подальшим відпалом при 120°C, який згладжує рельєф поверхні та стабілізує характеристики сенсору.*

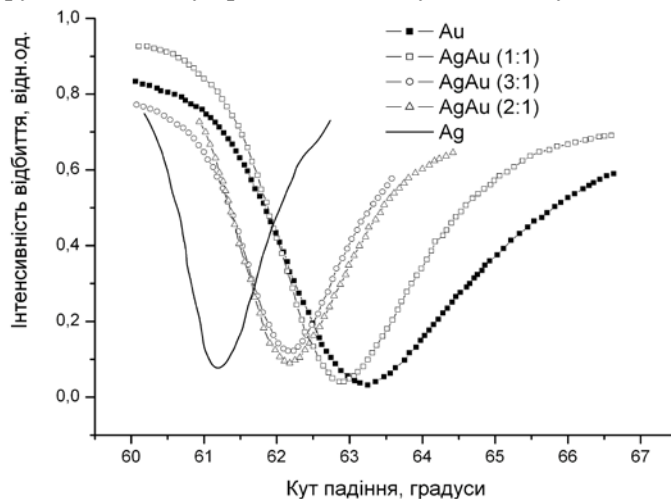
*Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, металеві плівки, чутливість, точність, стабільність.*

Багато досягнень аналітичної техніки на молекулярному рівні у медицині, біотехнології, фармакології, ветеринарії, харчовій промисловості та екології стали можливими завдяки стрімкому розвитку малогабаритного сенсорного приладобудування. Найбільш перспективними для біохімічних досліджень і впровадження в широку практику визнано оптичні сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР), які дозволяють вивчати кінетику процесів поверхневої взаємодії молекул з високою чутливістю у реальному часі без застосування міток та витратою малої кількості проби (мікролітри) на проведення аналізу. Поверхневі плаزمони (ПП) — це нормальні моди густини заряду, що існують на межі поділу між металом і діелектриком. Зв'язування ПП з електромагнітним полем збуджуючого світла відбувається за допомогою методу ослабленого повного відбивання із застосуванням призми або методу дифракційної ґратки та характеризується резонансною кривою ППР, форма та положення мінімуму якої вкрай чутливі до зміни діелектричних властивостей досліджуваного середовища (газового, рідкого чи твердого) біля поверхні плівки металу, зазвичай золота чи срібла. Тобто експлуатаційні характеристики приладів на основі ППР будуть в значній мірі залежати від властивостей металевого шару — носія плазмонних коливань.

Роботу присвячено удосконаленню технології виготовлення чутливого елемента приладу типу „Плазмон” (призмовий тип збудження ППР на основі ретровідбиваючої призми з механічною розгорткою кута падіння), що розроблено в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАНУ [1]. Проведено теоретичний та експериментальний аналіз впливу технології виготовлення металевого покриття, що складається з плівок Ag та/або Au, на підвищення чутливості, точності вимірювань та стабільності роботи сенсорів на основі ППР.

Плівки досліджуваних металів було нанесено методом термічного випаровування у вакуумі (ВУП-4, залишковий тиск пари  $4 \cdot 10^{-4}$  Па, швидкість 40—50 Å /с) на скляні, поліровані, ретельно відмиті та висушені підкладки. Товщину плівки металу, яка становила приблизно 50 нм, було обрано за критеріями фізичних умов збудження ПП. Рисунок демонструє резонансні криві ППР, отримані при контакті робочого елемента сенсору на основі плівок Ag, Au, AgAu (1:1), AgAu (2:1), AgAu (3:1) з водою. З використанням цих плівок було також досліджено вплив коефіцієнта заломлення на величину зсуву резонансного кута за допомогою розчинів NaCl та етанолу у воді, а також модельного білку бичачого сироваткового альбуміну у фосфатному буфері. Срібло має вузьку у порівнянні з іншими металами (Ag < Au < Cu < Al) криву ППР, що дозволяє з високою точністю визначати положення її мінімуму математичними методами і забезпечує більш високе відношення сигнал/шум, але має недостатню чутливість до зміни показника заломлення досліджуваного середовища. Найбільшим недоліком срібного робочого елемента є низька хімічна стабільність, він зберігає свої властивості нетривалий

час у рідкому та газовому середовищах та потребує додаткового захисту поверхні. Золото демонструє більший зсув резонансного кута до зміни коефіцієнта заломлення досліджуваного середовища та є хімічно стабільним, а недоліком вважається відносно велика півширина резонансної кривої, що зменшує точність визначення мінімуму. Доведено, що біметалева структура Ag—Au має більш вузьку резонансну криву і більше відношення сигнал/шум, ніж плівка Ag, а застосування Au як зовнішнього захисного шару демонструє більший зсув резонансного кута на зміну показника заломлення [2].



Резонансні криві ППР, отримані при контакті робочого елемента сенсору на основі різних плівок з водою

На поширення хвилі ПП істотно впливає поверхнева шорсткість металу, приводячи в результаті розсіювання до її загасання, зменшення фазової швидкості і зміни форми дисперсійної кривої. Температурний відпал напилених плівок сприяє зменшенню концентрації дефектів кристалічної решітки, переходу структури у більш стійкий термодинамічний стан, якому відповідають більш стабільні оптичні властивості. Тому було досліджено вплив відпалу плівок золота у діапазоні 80—250°C протягом 30 хв на реконструкцію їхньої поверхні, а також оптичні та експлуатаційні характеристики перетворювача ППР. Показано, що для оптимальної температури 120°C характерне згладжування дрібно-масштабного рельєфу поверхні, зменшення розсіювання плазмонів і, як наслідок, досягнення оптимальних параметрів резонансної кривої [3].

Таким чином, для покращення експлуатаційних характеристик сенсорів ППР пропонується як робочий елемент застосовувати біметалеві плівки Ag—Au (Au як зовнішню) у відношенні 2:1 чи плівки золота з подальшим відпалом при 120°C протягом 30 хв.

#### ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Пат. UA 46018 С2 Україна. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення / Ширшов Ю.М. та ін.— 2002.— Бюл. № 5.
2. Пат. UA 46512 А. Україна. Детектор поверхневого плазмонного резонансу / Зиньо С.А. та ін.— 2002.— Бюл. № 5.
3. Пат. UA 112568 U Україна. Спосіб виготовлення робочого елемента перетворювача з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу / Костюкевич С.О. та ін.— 2016.— Бюл. № 24.

R. V. Khrystosenko, A. V. Samoylov, K. V. Kostyukevych, S. O. Kostyukevych, O. R. Surovtseva, Yu. V. Ushenin  
**Improvement of the performance characteristics of surface plasmon resonance sensors by modification of the metal layer properties**

*The authors perform an analysis of the operational characteristics of surface plasmon resonance (SPR) sensors based on silver and gold films. In order to improve sensitivity, measurement accuracy and stability of operation of the SPR instruments, two variants for the active metallic coating preparation are proposed: a bimetallic Ag/Au structure that combines the advantages of both layers, or a pure gold film with subsequent annealing at 120°C that smoothes the surface relief thus stabilizing the sensor characteristics.*

*Keywords: surface plasmon resonance, metal films, sensitivity, accuracy, stability.*