



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46512 (13) A

(51) 6 G01N21/55, G01N33/553,
G01N33/543МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) ДЕТЕКТОР ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

1

2

(21) 2001075476

(22) 31 07 2001

(24) 15 05 2002

(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р.

(72) Зиньо Степан Андрійович, Самойлов Антон
Володимирович, Суровцева Олена Ростиславівна,
Ширшов Юрій Михайлович

(73) Ширшов Юрій Михайлович

(57) Детектор поверхневого плазмонного резонансу, який містить у собі призму внутрішнього відбиття і нанесений на поверхню призми робочий елемент товщиною 45-60 нм, що містить у собі плівку золота, який відрізняється тим, що робочий елемент додатково має плівку срібла, розміщену між призмою та плівкою золота, при цьому відношення товщини плівки срібла до товщини плівки золота складає $1 \div 3$

Технічне рішення, що заявляється, відноситься до області аналітичної техніки для хімічного і біохімічного аналізу і може бути використане для визначення концентрації різних речовин у газоподібному та рідкому середовищах, проведення біохімічних аналізів і імунологічних тестів у клінічній практиці і дослідницьких цілях, у біотехнології, для контролю якості харчових продуктів, сільськогосподарської сировини та питної води, у тому числі з метою визначення рівня змісту шкідливих речовин (пестицидів, гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів, дефоліантів, сивушних олій і т.п.), а також для екологічного моніторингу навколишнього середовища.

Відомий біосенсор PCT(WO) 92/05426, Biological sensors, April 2 1992, G01N21/55, що працює на основі поверхневого плазмонного резонансу. Світло в біосенсорі здійснює повне внутрішнє відображення від внутрішньої поверхні прозорого блоку. На поверхню прозорого блоку, який відбиває промінь світла, нанесений шар срібла товщиною 45 - 60 нм, що є робочим елементом біосенсора.

Біосенсор реєструє зміну показника заломлення шару досліджуваного матеріалу, нанесеного на шар срібла, який є робочим елементом. Це стає можливим при створенні умов виникнення резонансу поверхневих плазмонів при повному внутрішньому відображенні світла. Для цього змінюють кут падіння променя лазера на внутрішню поверхню прозорого блоку.

Крива поверхневого плазмонного резонансу

для срібла як робочого елементу, характеризується малою напівшириною, що дозволяє з високою точністю визначати положення мінімуму резонансної кривої математичними методами.

Недоліками використання срібла як робочого елемента біосенсора є те, що на нього істотно впливає зовнішнє середовище і він зберігає свої властивості нетривалий час, а також його недостатня чутливість до зміни показника заломлення світла в досліджуваному матеріалі, нанесеному на шар срібла.

Відомо оптичний сенсор Великобританія (GB) 2197068 (8725502), Optical sensor device, October 30 1987, G01N33/543, що містить детектор поверхневого плазмонного резонансу, робочий елемент якого виконаний у вигляді призми повного внутрішнього відображення з нанесеною на неї плівкою золота товщиною 45 - 60 нм. Ця товщина обрана за критеріями фізичних умов збудження плазмонів у металевих плівках. В оптичному сенсорі використовується поверхневий плазмонний резонанс для виявлення специфічного матеріалу, наприклад антигену, у крові.

Розбіжний світловий пучок здійснює внутрішнє відображення від поверхні призми, покритою плівкою золота і реєструється фотодетектором. Діелектричні властивості досліджуваного матеріалу, що примикає до плівки золота, визначають кут відображення, при якому в результаті поверхневого плазмонного резонансу інтенсивність відбитого світла зменшується.

Золото як робочий елемент детектора поверх-

(13) A

(11) 46512

(19) UA

невого плазмонного резонансу, забезпечує високу чутливість до зміни діелектричних властивостей досліджуваного матеріалу, що примикає до плівки золота, і має гарну стабільність

Недоліком відомого детектора є відносно велика напівширина резонансної кривої, що зменшує точність визначення мінімуму шляхом математичної обробки

Таким чином, аналіз приведених перетворювачів поверхневого плазмонного резонансу показує, що робочі елементи відомих оптичних пристроїв не забезпечують одночасно достатньої чутливості, точності і стабільності необхідних аналітичних технік для хімічного і біохімічного аналізу

В основу винаходу, що заявляється, поставлена задача збільшення чутливості і точності детектора поверхневого плазмонного резонансу при збереженні його стабільності

Поставлена задача досягається тим, що детектор плазмонного резонансу містить призму внутрішнього відображення і робочий елемент товщиною 45 - 60 нм у вигляді нанесених на призму спочатку плівки срібла, а потім плівки золота. Відношення товщин плівки срібла до товщини плівки золота при цьому складає $1 \div 3$

Авторами виявлено, що виконання робочого елемента у вигляді двошарової металевої плівки срібло - золото, нанесеної на призму внутрішнього відображення, приводить до зменшення напівширини резонансної кривої і підвищенню точності визначення її мінімуму. У той же час зберігається висока чутливість до зміни показника заломлення досліджуваної проби

Оскільки верхній шар, що контактує з досліджуваною пробою і може піддаватися деструктивному впливу виконується з золота, яке є стійким до такого впливу, стабільність детектора зберігається високою. При цьому співвідношення товщин шарів срібла та золота повинно знаходитися у діапазоні $1 \div 3$. Використання шару срібла у двошаровій плівці товщиною менше 50% від загальної товщини не приводить до суттєвого зменшення напівширини резонансної кривої. Співвідношення товщин срібла та золота $3 \div 1$ є граничним, тому що подальше зменшення товщини шару золота приводить до того, що плівка стає островковою і припиняє виконувати свої функції

На фіг 1 показана блок-схема пристрою, що містить детектор, який заявляється, де 1 - джерело р-поляризованого світла, 2 - призма з двошаровою металевою плівкою, 3 - блок керування поворотом призми, 4 - блок подачі рідкої проби, 5 - фоточутливий елемент, 6 - комп'ютерна система

На фіг 2 представлені резонансні криві отримані на різних робочих елементах оптичного сенсора. Виміри проводилися у водяному середовищі. Крива (■) отримана на оптичному сенсорі з використанням плівки золота, (●) - з використанням плівки срібла, (○) - з використанням двошарової плівки, де верхнім шаром було срібло. Криві (Δ, □, ★) відповідають використанню детектора, поверхневого плазмонного резонансу, що заявляється. Представлені на фіг 2 резонансні криві свідчать про те, що введення шару срібла між призмою і плівкою золота істотно зменшує напівширину кривої в порівнянні з напівшириною кривої плазмонно-

го резонансу отриманої на золотій плівці. У такий спосіб досягається підвищення точності визначення мінімуму резонансної кривої

На фіг 3 показано вплив зміни показника заломлення зовнішнього середовища на кутове положення мінімуму резонансної кривої, отриманої на різних робочих елементах оптичного сенсора. Зміна показника заломлення зовнішнього середовища досягалася послідовним заміщенням розчинів етилового спирту в дистильованій воді з різною концентрацією спирту в розчині. Крива (■) отримана на оптичному сенсорі з використанням плівки золота, (Δ) - з використанням двошарової плівки із співвідношенням товщин $1/1$, де верхнім шаром є золото, (□) - з використанням двошарової плівки, де верхнім шаром є золото із співвідношенням товщини срібла до золота $2/1$. З фіг 3 видно, що відгук приладу на зміну концентрації етилового спирту в дистильованій воді зростає при введенні додаткового шару срібла між призмою і шаром золота. Це свідчить про збільшення чутливості приладу

Детектор, що заявляється у винаході, є сенсорним приладом, робота якого заснована на використанні явища поверхневого плазмонного резонансу (Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. Под редакцией В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса, Москва, Наука, 1985, 525с; Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский, Киев, Наукова думка, 1989, 375с.)

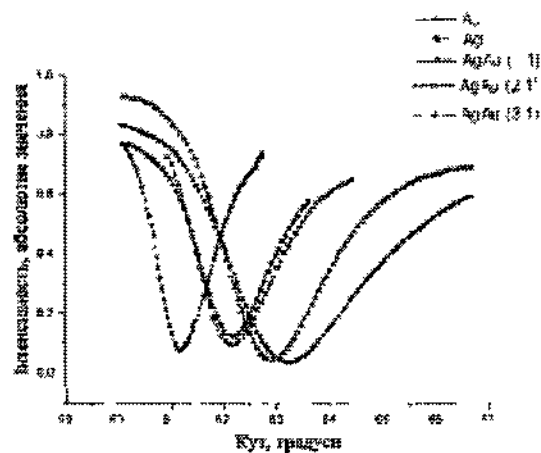
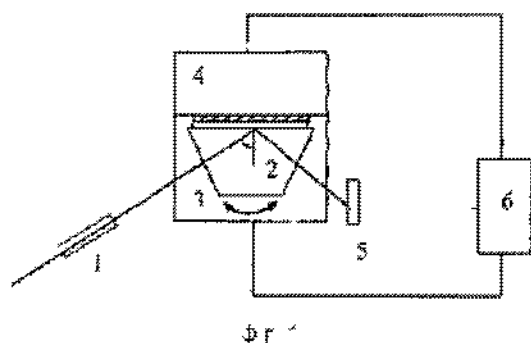
В основі роботи приладу лежить вивчення поведінки поверхневих плазмонів, що поширюються уздовж зовнішньої поверхні металевої плівки. Поверхневі плаزمони збуджуються в тонкому металевому шарі, нанесеному на основу скляної призми в умовах повного внутрішнього відбиття від границі розділу призма-метал, при цьому зовнішня сторона шару металу контактує з досліджуваною пробою. Резонансне зв'язування між фотонами збуджуючого світла й електронною плазмою на зовнішній поверхні металу відбувається в результаті падіння р-поляризованого світла з боку призми і сканування внутрішньої сторони металевої плівки в діапазоні кутів більше критичного поворотом призми. Проявом такого зв'язування є зменшення інтенсивності світла повного внутрішнього відбиття від кута падіння, що фіксується фотодіодом. У такий спосіб формується основна характеристика приладу - резонансна крива відбиття, параметри якої визначаються діелектричними властивостями середовищ, які граничать. Форма кривої плазмонного резонансу і, зокрема, положення мінімуму, залежать як від показника заломлення призми, оптичних констант і товщини шару, у якому збуджується поверхневий плазмонний резонанс, так і від оптичних параметрів і товщини досліджуваного шару, що контактує з робочим елементом. Вимірюючи зміну резонансних умов виникнення плазмонного ефекту, тобто відслідковуючи зміну положення мінімуму плазмонного резонансу в часі, ми можемо судити про процеси взаємодії, що відбуваються на границі розділу і характеризувати їх кількісно і якісно

Детектор, що заявляється, (фіг 1-2) був вико-

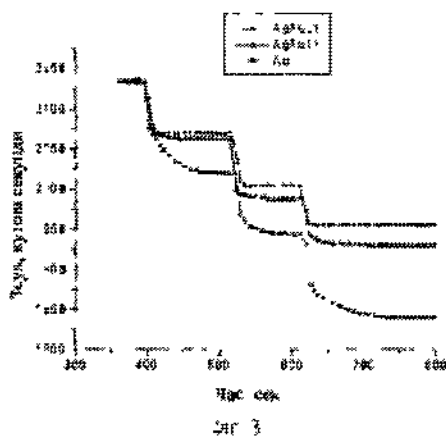
наний нами з використанням призми повного внутрішнього відображення, що має кут при основі 68° , на робочу поверхню якої було напилено послідовно шар срібла і шар золота з різною товщиною і розташуванням. Напилювання плівок проводилося методом термічного вакуумного випару металів на скляну підкладку (використовувалося скло марки Ф1 з $n = 1,61$).

Через призму на металеву поверхню падає промінь (фиг 1-1) р-поляризованого лазерного світла (633нм). Сканування зразків у необхідному діапазоні кутів здійснювалося на обертовій платформі за допомогою крокового двигуна (фиг 1-3). Для приведення в контакт робочої сторони мета-

левої плівки з рідкою пробой була передбачена проточна кювета з герметизуючим шаром із силіконової гуми об'ємом 100дл. (Подача проби здійснювалася перистальтичним насосом (фиг 1-4). Сигнал, відбитий від металевої поверхні фіксувався фотодіодом (фиг 1-5). Аналіз кутового положення і форми резонансної кривої реєструвався керуючою програмою (фиг 1-6), що дозволяло одержувати в реальному масштабі часу кінетичну криву чи сенсограму (фиг 3), яка відображала процеси адсорбції і взаємодії біологічних молекул, що були присутні у досліджуваній рідкій пробі.



Фиг 2



Фиг 3

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71