

Pencirian Resonan Plasmon Permukaan dan Penggunaan Saput Tipis Emas sebagai Lapisan Aktif Sensor Optik

Rosmiza Mokhtar, Mohd. Maarof Moxsin
dan W. Mahmood Mat Yunus

*Jabatan Fizik, Fakulti Sains dan Pengajian Alam Sekitar
Universiti Putra Malaysia,
43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia*

Received 29 Disember 1999

ABSTRAK

Ciri-ciri resonan plasmon permukaan (SPR) saput tipis logam emas pada pelbagai ketebalan dibincangkan. Pengukuran telah dilakukan pada filem berketebalan antara 50.98 nm – 92.38 nm dan ketebalan lapisan emas yang sesuai untuk sensor optik SPR ditentukan bernilai ≈ 50 nm yang menghasilkan nilai keterpantulan yang minimum dan resonan yang tajam. Penggunaan sensor optik jenis ini juga diuji untuk pengukuran peratus etanol dalam air suling. Garis tentu ukur didapati bersifat linear dengan sensitiviti direkodkan sebagai $9.3 \times 10^{-2}/(\% \text{ isipadu etanol})$ untuk kepekatan larutan etanol 15%.

ABSTRACT

The characterizations of a surface plasmon resonance (SPR) of gold thin film at various film thickness are discussed. The measurements have been carried out for film thickness from 50.98 nm to 92.38 nm and the suitable thickness of gold film for SPR optical sensor was found as ≈ 50 nm which produces minimum reflectivity and sharp resonance. The potential application of the SPR as an optical sensor has been explored in measuring small percentage of ethanol in distilled water. The calibration curve was linear with the sensitivity recorded as $9.3 \times 10^{-2}/(\% \text{ vol. ethanol})$ for the concentration of ethanol in water 15%.

Keywords: data acquisition system, autotronic, draft requirement, energy requirement, crop production systems

PENGENALAN

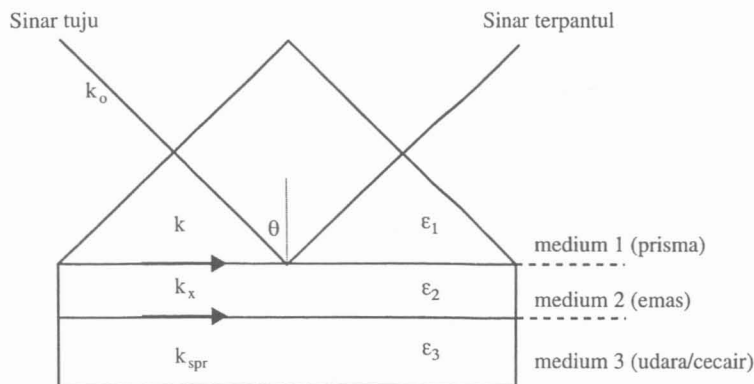
Resonan plasmon permukaan (SPR) adalah ayunan ketumpatan cas bebas yang merambat sepanjang antara muka dua medium yang bersifat logam dan dielektrik. Untuk satu nilai frekuensi tertentu plasmon-polariton permukaan yang merambat di sepanjang permukaan sesuatu bahan konduktor biasanya logam nipis, umumnya memiliki momentum lebih besar dari foton dalam medium dielektrik. Oleh itu gandingan foton dengan plasmon untuk menghasilkan resonan plasmon-polariton biasanya dapat dilakukan dengan gandingan prisma (Raether 1988, Sadowski dan rakan-rakan 1991). Kaedah gandingan ini melibatkan prisma yang selaput dengan selaput tipis logam, dan telah digunakan sebagai sensor optik yang cukup sensitif (Sambles dan rakan 1991, Weber dan rakan-rakan 1975, Kano dan Kawata 1994, Namira dan rakan-

rakan 1995, Dougherty 1993). Dalam kebanyakan kajian yang melibatkan plasmon permukaan, logam emas dan perak kerap kali digunakan. Ini kerana logam perak menghasilkan resonan yang tajam dan logam emas pula bersifat lebih stabil di udara serta tidak bertindak balas dengan kebanyakan sampel kimia dan biologi (Kretschmann and Raether 1971, De-Bruijn dan rakan-rakan 1992).

Dalam kajian ini, prisma berindeks biasan tinggi digunakan sebagai substrat. Jumlah cahaya yang dipantulkan dari substrat akan bertambah dengan pertambahan sudut tuju sehingga pada satu sudut tertentu di mana semua cahaya dipantulkan. Sudut ini dikenali sebagai sudut genting, θ_c . Bagi prisma yang disaput dengan satu lapisan nipis logam (seperti emas atau perak), wujud satu sudut yang lebih besar daripada sudut genting ini di mana cahaya tidak dipantulkan sepenuhnya. Merujuk kepada Rajah (1a), komponen vektor gelombang, k yang selari dengan permukaan saput tipis boleh ditulis sebagai

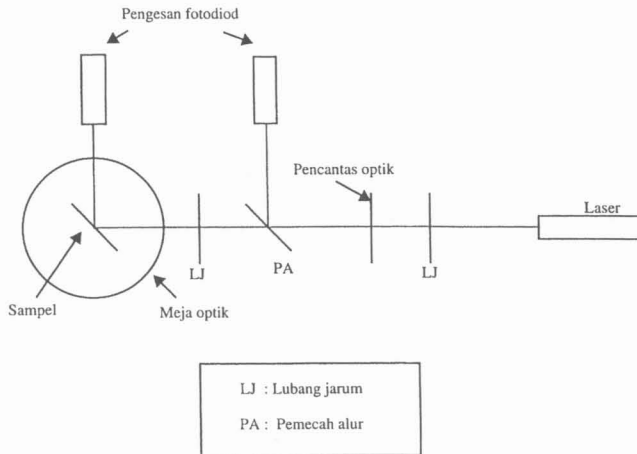
$$k_x = nk_o \sin \theta \tag{1}$$

dengan n adalah indeks biasan prisma, k_o adalah vektor nombor gelombang dalam ruang bebas dan θ adalah sudut tuju dalaman (sudut dalam dielektrik; prisma). Untuk kes $\theta > \theta_c$ (sudut kritikal prisma), nilai $k_x > k_o$. Bila keadaan ini dipenuhi, sinar cahaya akan dapat menembusi lapisan logam dan berganding dengan plasmon permukaan pada antara muka logam dengan udara/cecair. Dengan mengubah nilai θ kita akan dapati satu nilai θ tertentu di mana berlaku $k_x > k_{spr}$. Bila keadaan ini dipenuhi, plasmon-polariton permukaan teruja dan berayun dan berlaku pantulan minimum. Sudut di mana pantulan minimum ini berlaku dikenali sebagai sudut resonan plasmon permukaan, θ_{spr} . Fenomena



Rajah 1a: Susunan uji kaji menunjukkan gandingan prisma plasmon permukaan di mana medium ke-2 bertindak sebagai lapisan aktif sensor optik.

Pencirian Resonans Plasmon Permukaan dan Penggunaan Saput Tipis Emas



Rajah 1b: Menunjukkan susunan peralatan dan teknik pencerapan data ujikaji.

inilah yang dikenali sebagai resonans plasmon permukaan (SPR). Kerana SPR bersifat gelombang TM, pengujian plasmon ini hanya dapat dilakukan dengan menggunakan sinar cahaya terkutub P (komponen medan elektrik selari dengan satah tuju) sahaja dengan persamaan serakan ditulis sebagai (De-Bruijn dan rakan-rakan 1992)

$$k_{spr} = k \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (2)$$

di mana ϵ_m dan ϵ_d ialah ketelusan logam (medium ke-2) dan ketelusan medium dielektrik (medium ke-3).

Objektif kajian ini adalah untuk menentukan ketebalan selaput tipis logam emas yang sesuai digunakan sebagai lapisan logam yang aktif dalam penggunaan kaedah ini sebagai satu sensor optik untuk menentukan kuantiti etanol dalam larutan.

KAEDAH DAN UJI KAJI

Dalam kajian ini, terdapat dua kategori sampel iaitu sampel logam (medium aktif) dan sampel larutan (medium tidak aktif). Logam yang digunakan sebagai selaput tipis adalah emas tulen (99.999%, VG Microtech, U.K.) yang selaput pada permukaan prisma bersudut 60° menggunakan teknik percikan (Polaron E5100) pada tekanan 10^{-3} torr. Dengan kaedah ini selaput tipis logam emas dalam julat ketebalan (50-93) nm dapat disediakan untuk kajian pencirian resonans plasmon permukaan dan sekaligus menentukan ketebalan logam emas yang sesuai untuk digunakan sebagai sensor optik. Kajian juga dijalankan untuk menguji kestabilan selaput tipis logam emas terhadap kesan persekitaran.

Untuk tujuan ini, sampel selaput tipis emas dibiarkan di udara pada suhu bilik dengan relatif kelembapan ~70% dan seterusnya pengukuran pencirian plasmon diulangi selepas hari ke-16. Sampel larutan yang digunakan dalam kajian ini adalah larutan etanol (James Burrough (F.A.D.) Ltd.). Untuk uji kaji ini, sebanyak tiga sampel larutan etanol disediakan iaitu 5.0%, 10.0% dan 15.0% etanol dalam air suling. Peratus kandungan etanol dirujuk dengan nisbah kedua-dua isipadu yang berkaitan, iaitu isipadu etanol dan air suling. Satu sel khas (3.31 cm³) dibina untuk menempatkan sampel larutan. Sel ini diletakkan bersebelahan permukaan prisma yang selaput dengan filem tipis emas agar larutan etanol bersentuhan dengan permukaan selaput tipis emas. Dalam kertas ini, fenomena resonan plasmon permukaan digunakan sebagai asas sensor optik untuk menentukan peratus organik etanol dalam air suling. Sampel ini dipilih kerana mudah disediakan dan kaedah ini juga merupakan asas penentuan ketulenan sesuatu larutan menggunakan kaedah sensor optik.

Ujikaji dilakukan dengan mengukur keterpantulan sinar alur laser HeNe (632.8 nm, 10 mWatt(RS 109P)) sebagai fungsi kepada sudut tuju θ . Isyarat sinar tuju dan sinar pantulan dikesan oleh fotodiod (Newport HC-302) sementara pemprosesan isyarat dilakukan dengan menggunakan penguat terkunci (SR530). Sinar alur laser (632.8 nm) terkutub P disinarkan dengan satah tuju tegak dengan permukaan sampel. Rajah (1b) menunjukkan susunan radas uji kaji yang mengandungi prisma di atas meja optik, laser, polarizer dan pengesan fotodiod. Untuk setiap sampel, pencerapan data keterpantulan dilakukan bagi setiap pertambahan $\theta = 0.1^\circ$. Kejituan putaran sudut θ ialah $< 0.01^\circ$. Putaran meja sampel dan pengesan dilakukan dengan kawalan bermotor (Newport-MM3000) dan komputer peribadi IBM/386. Dalam kes ini, pengesan fotodiod berputar dua kali sudut putaran sampel untuk memastikan alur terpantul jatuh pada permukaan pengesan fotodiod pada setiap langkah putaran sampel. Sudut resonan plasmon, θ_{spr} ditunjukkan oleh nilai keterpantulan minimum, R_{spr} yang memenuhi kaitan (1) dan (2).

HASIL DAN PERBINCANGAN

Keterpantulan sinar terkutub P sebagai fungsi kepada sudut tuju, θ untuk gandingan prisma boleh dijelaskan oleh persamaan Fresnel. Untuk sistem yang terdiri dari tiga medium, persamaan Fresnel boleh ditulis seperti berikut:

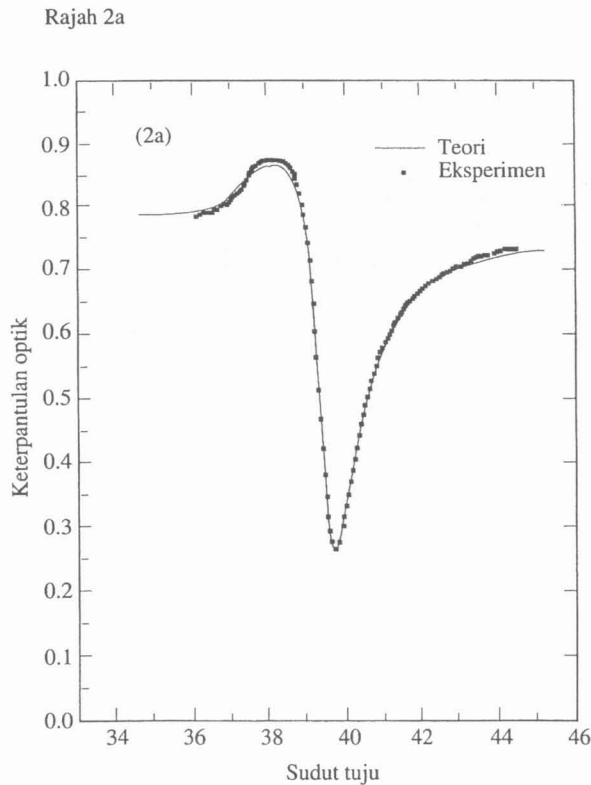
$$|r_{123}|^2 = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2ik_2d)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(2ikd)} \quad (3)$$

dengan $r_{ij} = \frac{\epsilon_j k_i - \epsilon_i k_j}{\epsilon_j k_i + \epsilon_i k_j}$ (4)

ϵ dan r_{ij} masing-masing mewakili ketelusan medium dan keterpantulan Fresnel untuk antara muka tunggal sementara k adalah nombor gelombang dan ditulis sebagai (Robertson dan Fullerton 1989):

$$k_i = \frac{\omega}{c} (\epsilon_i - \epsilon_i \sin^2 \theta_i)^{1/2} \quad (5)$$

dengan $i = 1, 2$ dan 3 . Tandaan $1, 2$ dan 3 masing-masing dirujuk kepada prisma, selaput tipis logam dan medium gas/cecair (lihat Rajah 1a). Dengan menggunakan kaedah cuba jaya data uji kaji kepada persamaan Fresnel (3), nilai ketelusan dan ketebalan lapisan logam emas dengan udara ditentukan bernilai; $-10.48+i2.14, -10.51+i1.98, -10.73+i1.93, -10.97+i2.33$ dan $-10.52+i3.04$ dengan ketebalan masing-masing direkodkan sebagai $50.98, 60.79, 61.53, 73.22$ dan 92.38 nm. Plot keterpantulan optik sebagai fungsi kepada sudut tuju untuk kes ini ditunjukkan pada Rajah 2. Rajah (2a) menjelaskan persetujuan yang baik antara data ujikaji dengan data teori yang dikira menggunakan parameter cuba jaya yang diperolehi. Ciri plasmon terhadap ketebalan lapisan logam emas ditunjukkan oleh Rajah (2b) di mana pemalar ketelusan nyata berubah dalam

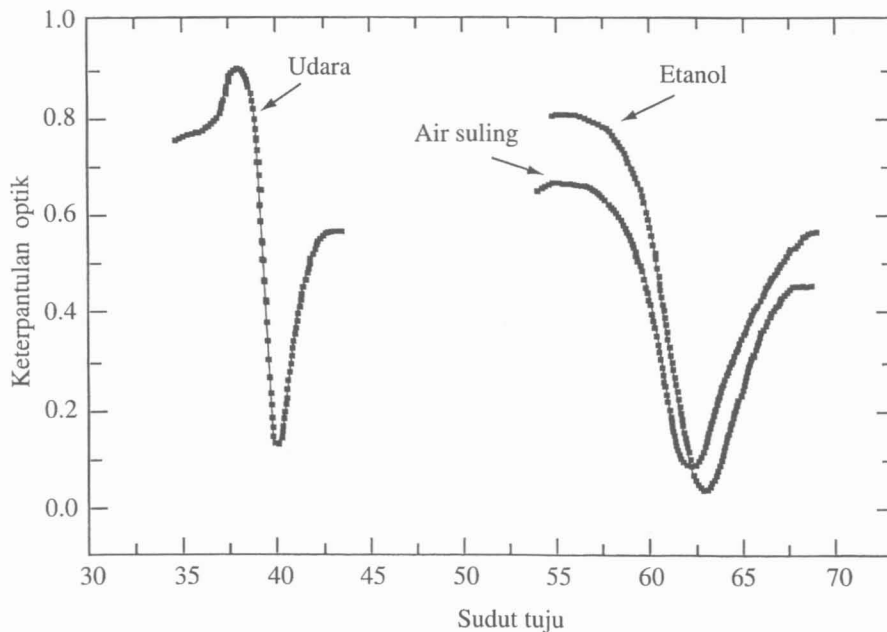


Rajah 2a: Plot keterpantulan optik sebagai fungsi kepada sudut tuju, θ menjelaskan persetujuan nilai teori dengan data uji kaji. Simbol empat segi (■) adalah data uji kaji manakala garis selanjar adalah nilai teori;

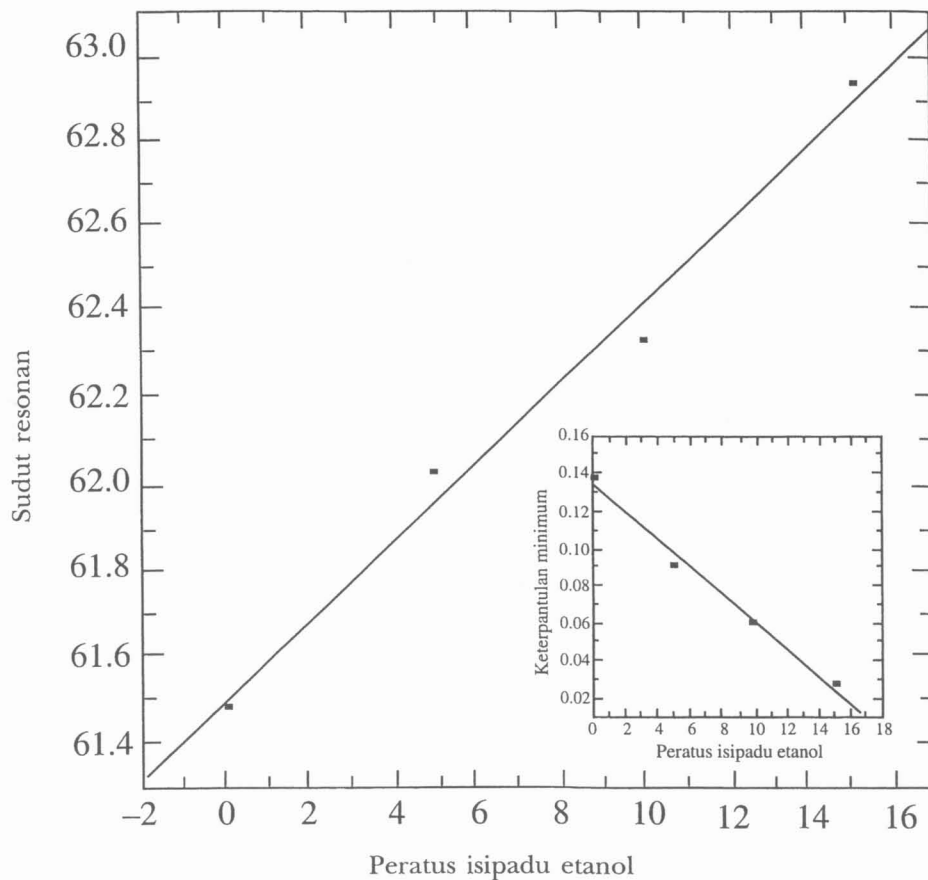
Dengan menggunakan ketebalan optimum ≈ 50 nm, satu sel sensor optik direka bentuk untuk menentukan peratus etanol dalam air suling (0 - 15% isipadu). Rajah 4 menunjukkan perubahan lengkung peratus keterpantulan optik sebagai fungsi kepada sudut tuju, θ untuk tiga kes berikut; lapisan emas-udara, lapisan emas-air suling, dan lapisan emas-etanol. Sudut plasmon resonan, θ_{spr} didapati berganjak ke sebelah kanan (θ lebih besar) bila medium ketiga (Rajah 1a) bertambah tumpat. Plot θ_{spr} lawan peratus kepekatan etanol dalam air suling ditunjukkan oleh Rajah 5 dengan kecerunan garis (dirujuk sebagai sensitiviti sensor SPR) adalah direkodkan sebagai $9.3 \times 10^{-2} / (\% \text{ isipadu ethanol})$. Plot kecil di sudut bawah sebelah kanan pada Rajah 5 menunjukkan satu alternatif lain di mana peratus isipadu etanol dapat ditentukan, iaitu dengan memplot nilai keterpantulan minimum (R_{spr}) sebagai fungsi kepada kepekatan larutan. Dengan resolusi putaran sudut tuju dalam kajian 0.01° , teknik ini berkemampuan menentukan peratus isipadu etanol dalam air sehingga kepada $<1\%$.

PENGHARGAAN

Pengarang ingin mengucapkan terima kasih kepada Jabatan Fizik, Universiti Putra Malaysia dan Malaysia Toray Science Foundation kerana menyediakan segala kemudahan dan bantuan kewangan untuk kajian ini dijalankan dengan



Rajah 4. Resonan plasmon permukaan untuk tiga sampel, iaitu; (a) emas-udara; (b) emas-air suling; dan (c) emas-etanol. Sudut resonan plasmon berganjak kepada sudut tuju yang lebih besar bila indeks biasan medium ke-3 bertambah.



Rajah 5. Perkaitan linear antara sudut resonan, θ_{spr} dengan peratus isipadu etanol dalam air suling. Plot kecil di sudut bawah sebelah kanan menjelaskan kaitan linear yang baik juga boleh ditunjukkan oleh plot keterpantulan optik minimum.

jayanya. Pengarang (Cik Rosmiza Mokhtar) juga ingin merakamkan penghargaan kepada Kerajaan Malaysia kerana membiayai program Pengajian Master selama 2 tahun melalui program PASCA.

RUJUKAN

- BRYAN-BROWN, G.P. 1991. Optical Excitation of Electromagnetic Modes Using Grating Coupling, Ph.D. Thesis, University of Exeter, U.K.
- DOUGHERTY, G. 1993. A compact optoelectronic instrument with a disposable sensor based on surface plasmon resonance. *Meas. Sci. Technol.* **4**: 697-699.
- DE-BRUIJN, H.E., R.P.H. KOOYMAN and J. GREVE. 1992. Choice of metal and wavelength for surface plasmons sensors: some considerations. *Appl. Opt.* **31**: 440-442.

- KANO, H. and S. KAWATA. 1994. Surface plasmon sensor for absorption-sensitivity enhancement. *Appl. Opt.* **33**: 5166-5170.
- KRETSCHMANN, E., and H. RAETHER. 1971. The determination of optical constants of metal by excitation of surface plasmons. *Z. Phys.* **241**: 313-321.
- NAMIRA, E., T. HAYASHIDA, T. ARAKAWA. 1995. Surface plasmon resonance for the detection of some biomolecules. *Sensors and Actuators B* **24**: 142-144.
- ROBERTSON, W.M. and E. FULLERTON. 1989. Re-examination of the surface-plasma-wave technique for determining the dielectric constant and thickness of metal films. *J. Opt. Soc. Am.* **B 6**: 1584-1589.
- RAETHER, H. 1988. Surface plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Grating in Springer Tracts in Modern Physics; Vol. III Berlin: Springer Verlag.
- SADOWSKI, J.W., J. LEKKALA, I. VIKAHOLM. 1991. Biosensors based on surface plasmon excited in non-noble metals. *Biosensors and Bioelectronics* **6**: 439-444.
- SAMBLES, J.R., G.W. BRADBERY and F. YANG, -1991. Optical excitation of surface plasmons: an introduction. *Contemporary Phys.* **32**: 173-183.
- WEBER, W.H., and S.L. MCCARTHY. 1975. Surface plasmon resonance as a sensitive optical probe of metal-film properties. *Phys. Rev. B* **12**: 5643-5650.