

УДК 577.112.3:612.39

В. П. Маслов – доктор технічних наук, завідувач відділом Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України;

А. В. Самойлов – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України;

Ю. В. Ушенін старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України;

Г. В. Дорожинський – аспірант Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України;

М. О. Стеценко – аспірант Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Вплив термостабілізації на достовірність оптичних вимірювань на основі явища поверхневого плазмонного резонансу

*Роботу виконано в ІФН ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України*

Розглянуто механізми впливу температури на результати оптичних вимірювань, які базуються на явищі поверхневого плазмонного резонансу. З'ясовано, що похибка результату вимірювання зумовлена впливом температури на показник заломлення досліджуваних речовин та елементи оптичної схеми вимірювального обладнання. Експериментально продемонстровано вплив термостабілізації вимірювального обладнання на відхилення результату оптичних вимірювань.

Ключові слова: термостабілізація, поверхневий плазмонний резонанс.

Маслов В. П., Самойлов А. В., Ушенін Ю. В., Дорожинський Г. В., Стеценко М. О. Влияние термостабилизации на достоверность оптических измерений на основе явления поверхностного плазмонного резонанса. Рассмотрены механизмы влияния температуры на результаты оптических измерений, которые базируются на явлении поверхностного плазмонного резонанса. Выяснено, что погрешность результата измерения обусловлена влиянием температуры на показатель преломления исследуемых веществ и элементы оптической схемы измерительного оборудования. Экспериментально продемонстрировано влияние термостабилизации измерительного оборудования на отклонение результатов оптических измерений.

Ключевые слова: термостабилизация, поверхностный плазмонный резонанс.

Maslov V. P., Samoylov A. V., Ushenin Yu. V., Dorozinsky G. V., Stetsenko M. O. Influence of Thermal Stabilization for Accuracy Optical Measurements Based on the Phenomenon of Surface Plasmon Resonance. We considered the mechanisms of the effect of temperature on the results of optical measurements based on the phenomenon of surface plasmon resonance. It is found that the error of the measurement results due to the influence of temperature on the refractive index of the test substances and the elements of the optical scheme of measuring equipment. Experimental demonstrate the influence of thermal stabilization of the measuring equipment to reject the results of optical measurements.

Key words: thermal stabilization, surface plasmon resonance.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Оптичні вимірювання, основані на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР), широко використовуються для хімічного й біологічного аналізу, який базується на реєстрації адсорбції в газоподібних та рідких середовищах. Діагностуючі пристрої, які працюють на явищі ППР, мають високу чутливість до низьких концентрацій досліджуваних речовин, що дає змогу застосовувати їх як прецизійні аналітичні прилади для лабораторних досліджень у харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, у сільському господарстві, у медицині, екології.

Водночас недостатньо досліджено вплив температури на точність і стабільність роботи сенсорних пристроїв на ППР. Як відомо, зміна температури викликає зміну оптичних параметрів досліджуваного середовища, що буде вносити похибку в результати вимірювання.

Аналіз літературних джерел [10–11; 13–15] показав, що підвищення точності вимірювань, а також надійності й ефективності приладів, можна забезпечити стабілізацією температури вимірювальної комірки, тобто стабілізувати температуру досліджуваної рідини чи газового середовища, які розташовані над чутливим елементом аналітичного приладу, що працює на явищі ППР. При виконанні цих вимірювань одним із проблемних питань є забезпечення допустимої похибки вимірювальної величини. На величину похибки результатів вимірювання суттєво впливає коливання температури і об'єкта вимірювання (рідина чи газового середовища), і всього вимірювального обладнання, що пов'язано зі зміною температури навколишнього середовища, нагрівом вимірювального обладнання, а в деяких випадках із хімічними процесами в досліджуваних речовинах, при яких можливе виділення чи поглинання теплової енергії. У процесі вимірювань ця похибка може змінюватися внаслідок різниці температур у момент початку вимірювань і після їхнього закінчення.

Через обмеженість відомостей про вплив температурних ефектів та методів зменшення їхнього впливу на явище ППР у науковій літературі, котрі переважно стосуються локальної термостабілізації робочого об'єму вимірювального приладу, постає потреба визначити причини виникнення температурної похибки оптичних вимірювань на основі явища поверхневого плазмонного резонансу й експериментально дослідити вплив термостабілізації на зменшення цієї похибки при виконанні вимірювань у різних середовищах (рідких та газоподібних). Саме вирішенню цих проблем присвячено нашу статтю.

Мета – на основі експериментальних даних показати доцільність використання термостабілізації вимірювального обладнання в процесі оптичних вимірювань на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Завдання – отримати експериментальні дані про вплив термостабілізації вимірювального обладнання, що працює на основі явища поверхневого плазмонного резонансу, на відхилення результату оптичних вимірювань.

Матеріали і методи. Кутова спектроскопія ППР у повітряному і рідкому середовищах, спектральні вимірювання пропускання/відбиття при різних кутах падіння, рефрактометрія.

Методика і техніка фізичного експерименту. У дослідженнях використано ППР спектрометр ПЛАЗМОН-6 [5; 8], що працює на довжині хвилі лазерного діоду 650 нм, і термостат [6], спеціально розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. Процес вимірювання та обчислення спектральних кривих автоматизовано з використанням спеціальних програм, розроблених в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Вплив температури на чутливість ППР-сенсорів виражається похибкою результату вимірювання, викликану температурною зміною показника заломлення досліджуваної речовини та впливом температури на оптичну схему вимірювального обладнання під час проведення процесу вимірювання. Величина цієї похибки залежить від градієнта температури під час вимірювання і температурних коефіцієнтів показника заломлення. Тому доречно розглянути вплив температури на основні елементи системи: воду, скло, джерело збуджуючого світла.

Вплив температури на показник заломлення води

Температурна зміна показника заломлення води як основного розчинника і буфера у вимірювальних пристроях на основі ППР суттєво впливає на результати вимірювання зсуву ППР-кривої. На рис. 1 показано температурну залежність показника заломлення води для чотирьох довжин хвиль лазерного випромінювання збуджуючого ППР, побудовану на основі даних із [1; 7; 12].

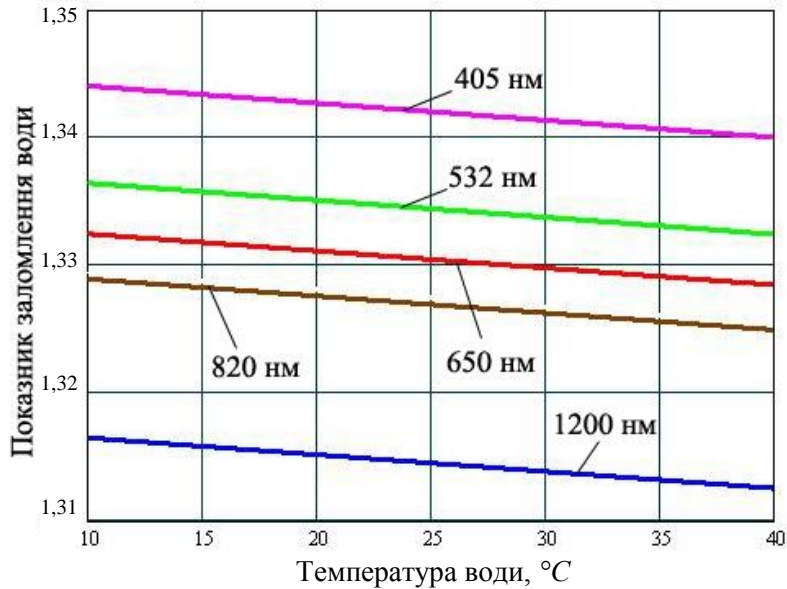


Рис. 1. Температурна залежність показника заломлення води

Вплив температури на показник заломлення скла

У ППР сенсорах використовують скляні елементи в оптичній схемі, такі як призми, подільники та підкладки. Зміна температури елементів оптичної схеми внаслідок зміни температури навколишнього середовища викликає зміну їхніх оптичних характеристик, зокрема показник заломлення. Залежність показника заломлення кварцового скла від його температури для чотирьох довжин хвиль лазерного випромінювання збуджуючого ППР ілюструє рис. 2. Температурний коефіцієнт показника заломлення скла становить $1 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ [4].

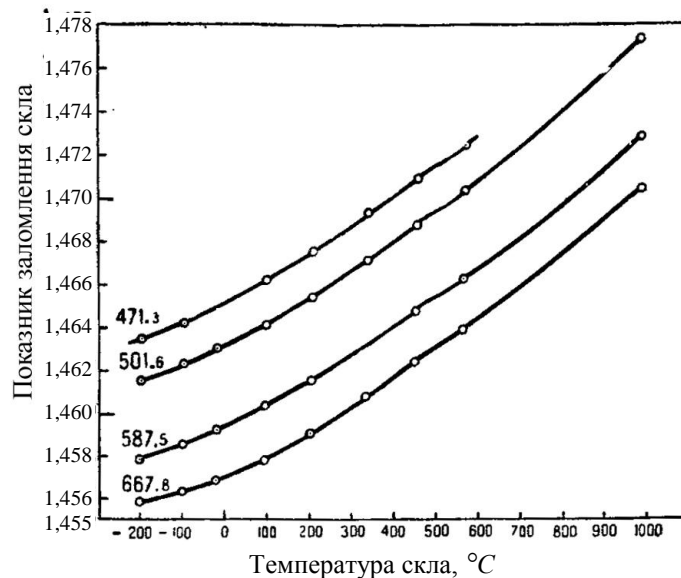


Рис. 2. Температурна залежність показника заломлення скла [12]

Вплив температури на джерело збуджуючого світла

Вплив температури на джерело збуджуючого світла залежить від типу джерела й умов його експлуатації. У ППР сенсорах використовують як джерело збуджуючого світла переважно напівпровідникові інжекційні лазери [13]. Генерування випромінювання в таких лазерах можливе за умови, що струм через р-n перехід перевищує пороговий. При збільшенні температури пороговий струм зростає, що викликає зменшення інтенсивності випромінювання. Якщо струм через р-n перехід

інжекційного лазера стає меншим за пороговий – генерація випромінення припиняється. Температура також впливає на стабільність довжини хвилі. Зміна довжини хвилі лазера викликає небажаний зсув мінімуму кривої ППР. Для інжекційних лазерів градієнт зміни довжини становить (0,12...0,15) нм/К.

Модельовання впливу температури на результат вимірювання

Зсув кривої ППР при зміні температури показано на рис. 3. Результати отримані при моделюванні для структури скло–золото–вода. Товщина шару золота становила 50 нм. Температурний коефіцієнт лінійного розширення золота не враховується, оскільки для цього інтервалу температур він змінює товщину шару золота на 0,017 нм, що суттєво не впливає на зсув кривої ППР.

За початкову температуру було обрано 18 °С, що відповідає мінімальній можливій температурі робочої зони в дослідній лабораторії. Максимальна температура для моделювання була обрана 40 °С. Це гранично допустима температура для лазера, що буде використаний для експерименту. При більшій температурі припиняється його генерація.

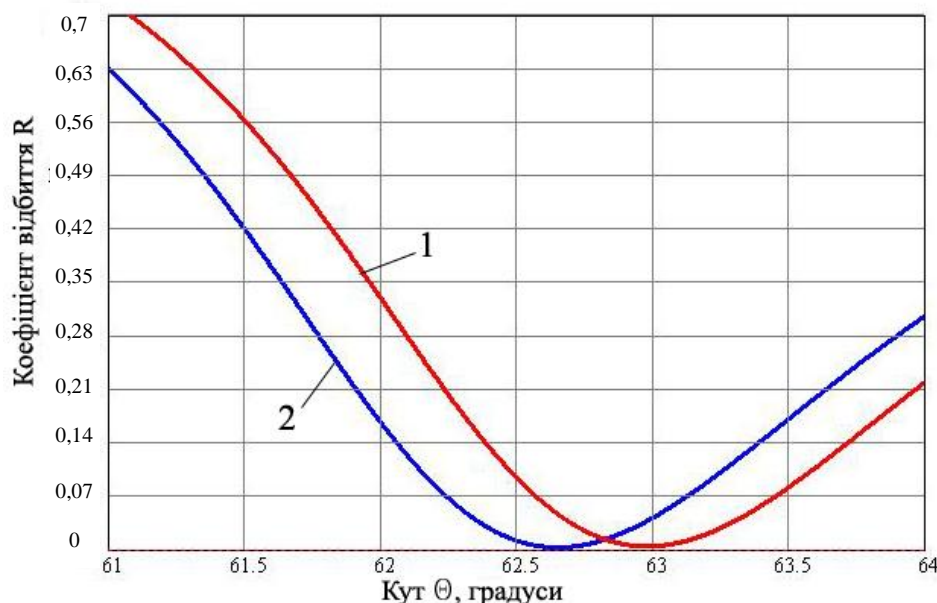


Рис. 3. Теоретичний зсув кривої ППР, отриманої на чистому золоті при зміні температури навколишнього середовища на 22 °С, крива 1 за температури 18 °С, крива 2 за температури 40 °С

Вихідні дані для моделювання за температури 18 °С такі: показник заломлення скла $n = 1,61$; показник заломлення води $n = 1,3318$; довжина хвилі лазера – 650 нм. Вихідні дані для моделювання за температури 40 °С такі: показник заломлення скла $n = 1,61025$; показник заломлення води $n = 1,3285$; довжина хвилі лазера – 654 нм.

Експериментальна частина

В Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України багато років проводять експериментальні дослідження прикладних аспектів побудови біосенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу. Було розроблено модель спектрометра ППР «ПЛАЗМОН-6» (рис. 4), яка придатна для експлуатації в умовах лабораторій біохімічного та біофізичного профілю.

Було розроблено та виготовлено термостат (рис. 5), який дає змогу з достатньо високою стабільністю підтримувати задану температуру. У результаті проведених досліджень запропоновано термостатування не тільки об'єкта вимірювання, а додатково й усього вимірювального обладнання, включно з ємностями які утримували досліджувані речовини. Такий підхід дає можливість мінімізувати температурну похибку в результатах вимірювань та додатково зменшити температурне навантаження на вимірювальне обладнання, що подовжує термін її функціонування.



Рис. 4. Зовнішній вигляд ППР спектрометра ПЛАЗМОН-6

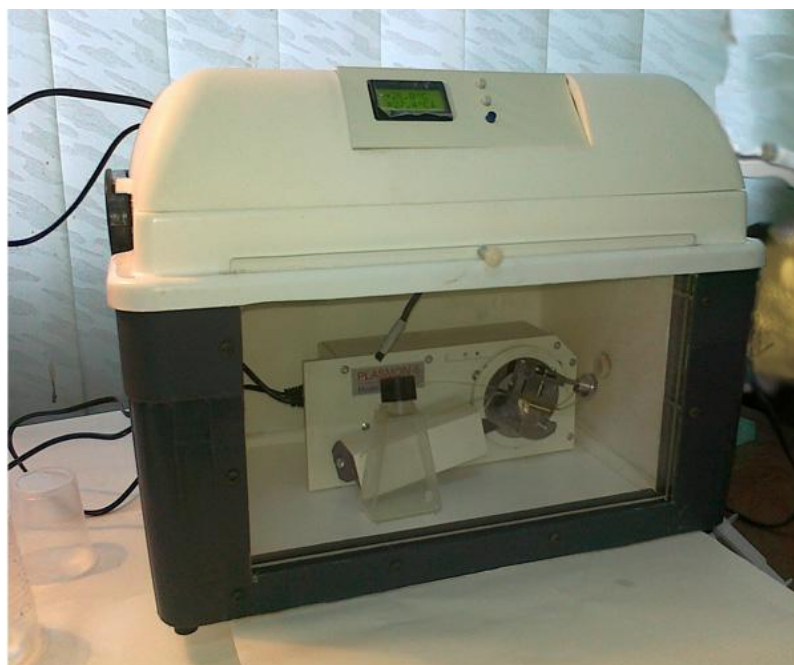


Рис. 5. Зовнішній вигляд термостата

Спектрометр ПЛАЗМОН-6 поміщався в робочу камеру термостата, у якій підтримувалася постійна температура, значення якої можна задавати в діапазоні від $+10$ до $+40$ $^{\circ}\text{C}$ із кроком $0,1$ $^{\circ}\text{C}$. Об'єм камери становить 13 літрів, що дає можливість розмістити в ній, крім спектрометра, мікронасос і ємності з досліджуваними речовинами. Для під'єднання до спектрометра шнурів живлення і керування передбачено спеціальні ущільнені отвори, розташовані в корпусі термостата.

Експеримент із дослідження впливу температури на результати вимірювання виконувався в режимах Multiple спектрометра ПЛАЗМОН-6. У режимі Multiple результатом вимірювання була інтенсивність відбитого від чутливого елемента світла при куті падіння, що відповідав положенню мінімуму кривої ППР. Таким чином, у режимі Multiple вимірювався зсув кута мінімуму кривої ППР $\Delta\Theta$ (рис. 6). На рис. 6 показано температурний зсув мінімуму кривої ППР на величину $\Delta\Theta$ внаслідок охолодження вимірювального пристрою.

Вимірювання проводилися і рідкого середовища (дистильована вода), і газоподібного (повітря). Спектрометр розміщували в камері термостату. Температуру стабілізували на рівні 19 $^{\circ}\text{C}$, яка перевищувала кімнатну на 1 $^{\circ}\text{C}$. Як чутливий елемент використовували скляні пластинки з напиленням шаром золота товщиною 50 нм.

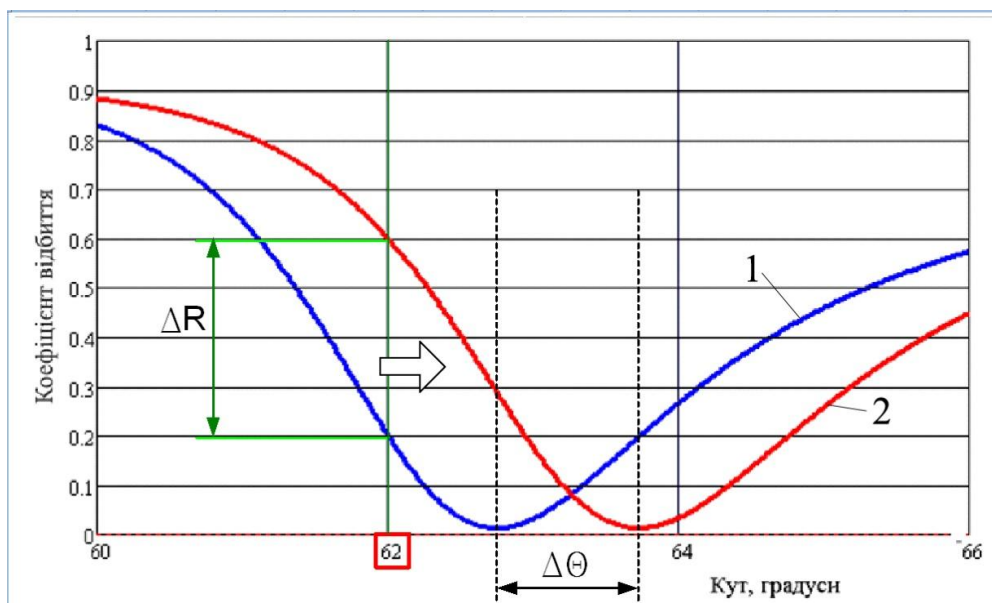


Рис. 6. Температурний зсув ППР кривої при охолодженні

Експериментально отримані сенсограми з використанням термостата показані на рис. 7, 8. На рис. 7 наведено результати вимірювань газоподібного середовища, а на рис. 8 – дистильованої води. По осі абсцис відкладено час спостереження у хвиликах, по осі ординат – положення мінімуму кривої ППР у градусах.

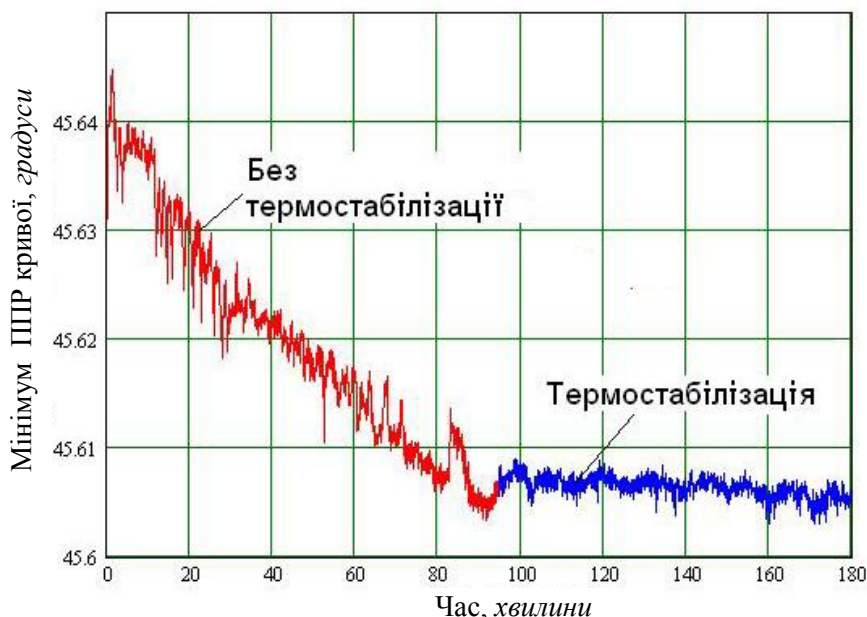


Рис. 7. Температурний дрейф мінімуму кривої ППР для повітря

Спочатку через кювету об'ємом 30 мкл пропускали повітря і вимірювали зміщення мінімуму кривої ППР, при цьому вимірювання проводили поза термостатом протягом 95 хвилин при кімнатній температурі 18 °С. Далі спектрометр розміщували в термостат і повторювали вимірювання ще протягом 85 хвилин у стабілізованій температурі 19 °С. Потім виконували аналогічні вимірювання з дистильованою водою. Спектрометр розташовували в термостаті за стабілізованої температури 19 °С. Через кювету об'ємом 30 мкл прокачували дистильовану воду ($n=1,3313$) мікронасосом, який теж був установлений у термостат. Через 95 хвилин роботи спектрометра його витягли з термостата, і

далі він працював ще 55 хвилин без термостатування. Виміряні значення інтенсивності відбитого світла записувалися спеціальною програмою.

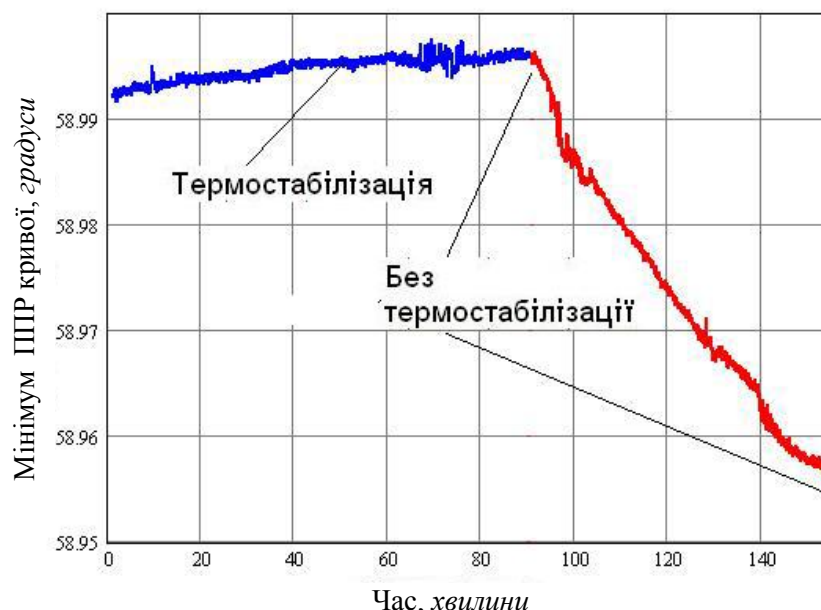


Рис. 8. Температурний дрейф мінімуму кривої ППР для води

Зсув мінімуму кривої ППР в обох випадках спричинений:

- 1) зміною показника заломлення досліджуваного середовища (вода, повітря) внаслідок його нагріву приладом і навколишнім середовищем;
- 2) зменшенням інтенсивності випромінювання та довжиною хвилі джерела збуджуючого світла (лазера).

Про результати досліджень доповідали на міжнародній конференції [2]. За результатами досліджень було отримано патент [9].

Висновки. Отже, у роботі з'ясовано, що термостабілізація вимірювального обладнання, яке працює на основі явища ППР, зменшує температурну похибку результату вимірювання, спричинену температурним зсувом мінімуму кривої ППР, що важливо при дослідженні кінетики хімічних і біологічних процесів.

Висловлюємо подяку колегам відділу № 27 Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України Степанові Андрійовичу Зиню, Романові Васильовичу Христосенку, Наталії Володимирівні Качур, Олександрові Михайловичу Ляпіну, Миколі Михайловичу Дворніченку, Євгенію Петровичу Мацасу, Юрію Сергійовичу Громовому, Юрію Михайловичу Ширшову за плідну співпрацю та значну допомогу в розв'язанні багатьох наукових питань.

Список використаних джерел та літератури

1. Аззам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара. – М. : Мир. – 1981. – 583 с.
2. Аналитические приборы на основе явления поверхностного плазмонного резонанса и пути их совершенствования. Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики / Г. В. Дорожинский, А. В. Самойлов, Ю. В. Ушенин, В. П. Маслов. – Киев : [б. и.], 2012 – С. 46–48.
3. Байбородин Ю. В. Основы лазерной техники / Ю. В. Байбородин. – 2-е изд. перераб. и доп. – Киев : Вища шк., 1988. – 383 с.
4. Глаголев С. П. Кварцевое стекло. Свойство, производство, применение / С. П. Глаголев ; под. ред. проф. Н. Н. Яроцкого. – М. : ГХТИ. – 1934. – 216 с., ил.
5. Детектор поверхностного плазмонного резонансу : Пат. 46512 Україна, МПК G01N21/55, G01N33/553, G01N33/543 / Ю. М. Ширшов, А. В. Самойлов, С. А. Зинь, Е. Р. Суровцева // Бюл. – 2002. – 15 трав. – № 5. [заявление 31.07.2001].

6. Прилад для аналізу біохімічних середовищ : Пат. України на корисну модель № 77042 від 25.01.2013 // Дорожинський Г. В., Ушенін Ю. В., Самойлов А. В., Христосенко Р. В., Громовой Ю. С., Назаренко В. І., Маслов В. П. // Бюл. – 2013. – № 2.
7. Соколов А. В. Оптические свойства металлов / А. В. Соколов. – М. : Энергия, 1961. – С. 31.
8. Спектрометр поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6 / Є. Ф. Венгер, С. А. Зиньо, Є. П. Мацас [та ін.] : тези доп. Наук.-практ. конф. СЕНСОП-2007. – Одеса : [б. в.]. – 2007. – С. 111.
9. Спосіб дослідження біомолекулярних та біохімічних реакцій в рідких та газоподібних середовищах з використанням явища поверхневого плазмонного резонансу : Пат. України на корисну модель № 77080 від 25.01.2013 / Г. В. Дорожинський, Ю. В. Ушенін, А. В. Самойлов, В. П. Маслов // № 77080 від 25.01.2013. – 2013. – Бюл. № 2.
10. Numerical and experimental investigation of temperature effects on the surface plasmon resonance sensor / K Lin et al. // Chinese Optics Letters. – 2009. – Vol. 7, 5. – Pp. 428–431.
11. Özdemir S. K. Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor / S. K. Özdemir, G. Turhan-Sayan // Journal of light wave technology. – 2003. – V. 21, 3. – P. 805–815.
12. Palik E. Handbook of optical constants of solids / E. Palik. – London, 1985. – P. 14.
13. Surface plasmon resonance monitoring of temperature via phase measurement / H. P. Chiang et al. // Optics Communications. – 2004. – 241. – Pp. 409–418.
14. Temperature Effects on Prism-Based Surface Plasmon Resonance Sensor / Lin Kai-Qun et al // Chin. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 24, 11. – Pp. 3081–3084.
15. Temperature-dependent sensitivity of surface plasmon resonance sensors at the gold–water interface / C. S. Moreira et al. // Sensors and Actuators B. – 2008. – 134. –Pp. 854–862.

Стаття надійшла до редколегії
25.10.2012 р.