



(11) **RO 129117 B1**

(51) **Int.Cl.**  
**G01N 21/55** (2006.01);  
**G01N 21/27** (2006.01);  
**G02B 5/04** (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 00343**

(22) Data de depozit: **16/05/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2013** BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR, STR. ATOMIȘTILOR  
NR. 105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **COTÎRLAN-SIMIONIUC COSTEL,  
CALEA FERENTARI NR. 72, BL. 7C, SC. B,  
AP. 13, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 1617203 A1; JP 2002214131 A**

(54) **SENZOR CU SUPRAFAȚĂ NANOSTRUCTURATĂ  
PENTRU TEHNICI REZONANTE DE DETECȚIE  
MONOMOLECULARĂ**



1 Prezenta invenție se referă la un senzor cu o suprafață activă nanostructurată, util  
în tehnici rezonante de analiză, cunoscute în literatura de specialitate sub numele de  
3 spectroscopia cu rezonanță plasmonică de suprafață (Surface Plasmon Resonance  
Spectroscopy - SPRS), spectroscopia de absorbție cu cavitate rezonantă în unda  
5 evanescentă (Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy EW-CRDS), spectroscopia  
Fabry-Perot (Fabry-Perot Spectroscopy FPS) sau spectroscopia Raman amplificată de  
7 suprafață (Surface Enhanced Raman Spectroscopy SERS). Acest senzor poate fi utilizat în  
detectarea moleculelor adsorbite pe suprafețe funcționalizate sau nanostructurate prin  
9 studierea proprietăților de absorbție în domeniul lungimilor de unda din ultraviolet-  
vizibil-infraroșu (UV-VIS-IR). Proprietățile unei interfețe sunt determinate în mare măsură  
11 de grosimea, indicele de refracție și coeficientul de absorbție pentru straturile care alcătuiesc  
structura de pe suprafața solidă. În cazul suprafețelor optice, creșterea filmelor dielectrice  
13 nanostructurate de înaltă calitate este esențială pentru procesul de fabricație a  
modulatoarelor optice, senzorilor de gaze sau emițătorilor de radiații electromagnetice  
15 coerente.

Detectarea unei singure molecule sau celule adsorbite pe o suprafață solidă este  
17 posibilă prin tehnici de analiză spectroscopică fără marker: EW-CRDS (**Tarsa, P.B. et al.,  
Appl. Phys. Lett. 2004, 85(19), 4523-4525**), SPRS (**Homola J., Anal. Bioanal. Chem.  
2003, 377, 528-539**) SERS (**Kneipp, K. et al., Appl. Spectrosc. 1998, 52, 175-178**), FPS.

Tehnica EW-CRDS permite ca o măsurare de absorbție optică să fie transformată  
21 într-o măsurare a timpului de viață a radiației în cavitatea rezonantă cu ajutorul unui  
fotodetector și a unui osciloscop. Cazul particular al EW-CRDS este Angle-Resolved  
23 Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (AREW-CRDS) (**Cotîrlan-Simioniuc, C,  
Lăzărescu, M. F., cerere de brevet OSIM a 2011 00501**), care permite și evaluarea  
25 contribuțiilor diferitelor regiuni ale câmpului EW în funcție de:

- unghiul de incidență a radiației laser pe suprafața plană cu reflexie internă totală  
27 (RIT) a prisme;

- puterea radiației laser injectate în cavitatea rezonantă.

În tehnica SPRS, prezența analitului la interfață determină o variație de indice de  
refracție în mediul  $n_2$ , care este analizată prin evaluarea deplasării minimului distribuției  
31 spectrale (SPR) pe un spectrometru.

Pentru FPS, cavitatea rezonantă Fabry-Perot (FP) permite selecția modală din câmp  
33 apropiat (NF) până în câmp îndepărtat (FF).

SERS este posibilă prin preluarea semnalului optic de la interfață cu o fibră optică și  
35 analizarea acestuia într-un sistem Raman specific.

Rezonanța plasmonică de suprafață localizată (LSPR) pe nanostructuri de argint (Ag)  
37 constituie un caz particular al rezonanței plasmonice de suprafață (SPR), în care pe o arie  
de nanoparticule de Ag aflată pe suprafața unui dielectric apare o îmbunătățire locală a  
39 câmpului electromagnetic cu factori de ordinul  $10^{14} \dots 10^{15}$ , îmbunătățirea fiind evidențiată în  
măsurările SERS (**Nie, S.; Emory, S.R., Science 1997, 275, 1102-1106; Kneipp, K. et al.,  
41 Phys. Rev. Lett. 1997, 78(9), 1667-1670**).

Factorii de îmbunătățire de acest ordin permit detectarea semnalelor de la o singură  
43 moleculă adsorbită pe nanoparticule de Ag.

Configurația propusă pentru senzorul optic, reprezentat schematic în fig. 2, pornește  
45 de la conceptul de EW-CRDS (**Pipino, A.C.R. et al., Rev. Sci. Instrum. 68(8), 1997,  
2978-2988**), care extinde metoda de spectroscopie de absorbție cu cavitate rezonantă  
47 (CRDS) la interfețe de tip: strat subțire/solid, lichid/solid sau chiar strat gros/solid.

# RO 129117 B1

Tehnica EW-CRDS este legată de măsurători de absorbție optică, la interfețe cu reflexie internă totală (RIT), în regim de absorbție scăzută. Modificarea suprafeței optice (dielectrice) cu un strat metalic subțire transformă sistemul de detecție EW-CRDS într-un senzor SPR cu configurație Kretschmann-Raether. 1 3

Rezonanța plasmonică localizată de suprafață (LSPR) (Traci, R.J. et al., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10549-10556) joacă un rol esențial în îmbunătățirea unei evanescente (EW) la transmisia printr-o nanostructură metalică de Ag pe o suprafață optică, atunci când nanostructura de Ag este utilizată ca senzor chimic sau biologic. 5 7

Un strat subțire de Ag este recomandat în multe aplicații SPRs în comparație cu oricare alt metal nobile, pentru că prezintă cea mai mică pierdere la rezonanță în domeniul frecvențelor optice. Un strat subțire de Ag depus pe un dielectric, cum ar fi BK7, poate spori EW prin transmisie la excitația cu o undă electromagnetică de polarizare p, undă care produce rezonanțe plasmonice de suprafață la ambele interfețe (BK7-metal, metal-aer). Undele plasmonice de suprafață de la cele două interfețe se pot cupla, dacă stratul metalic este suficient de subțire. 9 11 13 15

Prezența unei arii de nanoparticule de Ag ca nanostructură pe suprafața dielectrică este similară cu o rețea metalică de difracție cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă utilizată pentru pompajul cavității rezonante (fig. 1). 17

Acordul domeniului lungimilor de undă de lucru de la UV la VIS și chiar IR, pentru structura de suprafață (în cazul nostru un strat metalic foarte subțire pentru nucleație-umectare-adeziune-netezire plus rețeaua metalică de difracție nanostructurată), este posibil prin ajustarea permitivității efective a metalului și dielectricului din cadrul nanostructurii (Xiong, Y. et al., *Optics Express*, 15(7), 2007, 7095-7101). 19 21 23

Undele evanescente (EW) din câmp apropiat (Near-Field sau NF) sunt difractate prin nanostructura de Ag, depusă ca rețea de difracție în unde care se propagă (PW) sau moduri de scurgere, cu o distribuție specifică în câmp îndepărtat (Far-Field sau FF) (fig. 1). Se poate selecta domeniul de operare a senzorului rezonant printr-o alegere adecvată a factorului de umplere a rețelei metalice, a formei, a înălțimii nanoparticulelor de Ag și selectarea mediului dielectric extern (Durant S. et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(11), 2006, 2383-2392; Lee, H. et al., *Solid State Communications* 146 (2008), 202-207). Pe de altă parte, în cazul în care se introduce o suprafață reflectantă plană paralelă cu suprafața plană cu RIT a senzorului, se formează o cavitate rezonantă suplimentară de tip Fabry-Perot (FP) în fața detectorului 14 din fig. 2. 25 27 29 31 33

Cu variația distanței între cele două suprafețe plane reflectante, se realizează selecția modală în distribuția radiației din câmp apropiat (NF) până în câmp îndepărtat (FF), în prezența unui analit foarte diluat în cavitatea FP. 35

Elementele de dificultate în fabricația și experimentarea unui senzor optic cu suprafață nanostructurată sunt: 37

- obținerea de rețele de difracție regulate pe suprafețe plane extinse de ordinul  $\text{cm}^2$ . Litografia cu nanosfere de polistiren (NSL) (Traci, R.J. et al., *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10549-10556) este cea mai potrivită pentru fabricarea rețelelor de difracție pe suprafețe extinse, în loc de litografia cu fascicul de electroni (FEB) sau cu fascicul focalizat de ioni (FIB). De asemenea, se pot realiza măști de litografie din PMMA care pot fi îndepărtate după depunerea metalului nobile cu solvenți precum acetona; 39 41 43

- monitorizarea deplasării nanometrice a suprafeței reflectante din fața detectorului 14 din câmpul EW până la pragul de detecție în domeniul PW. Toate undele PW și EW provenind de la sursa de radiații sunt prezente în planul focal al undelor PW (Lee, H. et al., *Solid State Communications* 146 (2008), 202-207). 45 47

# RO 129117 B1

1            Limitele abordărilor actuale în domeniul spectroscopiilor menționate sunt:

3            - CRDS presupune oglinzi de înaltă reflectivitate (HR-CRD) scumpe și cu lățime de  
5            bandă îngustă:  $\pm 20$  nm. Extinderea gamei spectrale este posibilă utilizând un set de oglinzi  
de bandă largă sau un rezonator monolitic poligonal special cu suprafețe cu RIT (**Pipino,**  
**A.C.R. et al., J. Chem. Phys. 120(6), 2004, 2879-2888**);

7            - CRDS pentru faza solidă nu are rezoluție spațială. Noul senzor permite punerea în  
aplicare a metodei de spectroscopie de absorbție cu cavitate rezonantă cu rezolvare  
unghiulară (AREW-CRDS) pentru măsurarea absorbției optice în funcție de adâncimea de  
9            penetrare a EW;

11           - SPRS presupune suprafețe active funcționalizate printr-o gamă largă de tratamente  
chimice bine definite (**Boozer, C. et al., "Sensors and Actuators B 90", 2003, 22-30;**  
**Chinowsky, T.M. et al., "Biosensors and Bioelectronics", 22(2007), 2268-2275**), pentru  
13            imobilizarea moleculelor sau bioparticulelor din analit. Suprafețele senzitive, kiturile de tratare  
a acestora și accesoriile sunt foarte scumpe. De asemenea, protocolul utilizat pentru ciclul  
15            de măsurare este foarte complex: activarea suprafeței, injectarea soluției tampon,  
concentrarea ligandului, circularea probei, din nou injectarea soluției tampon, regenerarea  
17            ligandului, testarea și depozitarea corespunzătoare a suprafețelor active (**Biacore Sensor  
Surface Handbook, BR-1005-71, Edition AB**).

19           Măsurările SERS au relevat un factor de îmbunătățire extraordinar de mare a  
intensității câmpului electromagnetic local pe structuri nanometrice metalice (**Nie, S.; Emory,**  
21           **S.R., Science 1997, 275, 1102-1106; Kneipp, K. et al., Phys. Rev. Lett. 1997, 78(9),  
1667-1670**). Acest factor este insuficient explicat. Prin combinarea mai multor tehnici de  
23            măsurare rezonantă pe aceeași structură, este cu putință să se discrimineze contribuțiile  
diferitelor fenomene fizice și să se găsească o explicație satisfăcătoare.

25           Utilizarea mai multor tehnici de spectrometrie de mare rezoluție presupune în prezent  
mai multe sisteme de măsurare cu senzori separați. Aspectele tehnice pe care le rezolvă  
27            senzorul optic propus: transferul aceluiași probe de la un sistem de spectrometrie la altul  
induce erori, atât prin impurificări ale probelor, cât și prin influențe asupra condiționării/  
29            funcționalizării suprafețelor sensibile, iar prelucrarea serială a datelor presupune consum  
mare de timp. Erorile de măsurare și consumul de timp sunt minimizezate în lipsa transferului  
31            probelor.

33           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în analiza proprietăților de  
absorbție a radiației din domeniul US-VIS-IR pe o suprafață nanostructurată.

35           Soluția la această problemă tehnică, conform invenției, este un senzor optic cu  
suprafață nanostructurată pentru tehnici rezonante de detecție monomoleculară:  
37            spectroscopia de absorbție cu cavitate rezonantă în unda evanescentă cu rezolvare  
unghiulară, spectroscopia cu rezonanțe plasmonice de suprafață, spectroscopia Fabry-Perot,  
39            spectroscopia Raman amplificată de suprafață, alcătuit dintr-o prismă cu profil semicircular  
plasată între două oglinzi concave cu reflectivitate foarte mare în domeniul ultraviolet-  
infraroșu, care formează o cavitate rezonantă, oglinzile deplasându-se simultan spre unghiuri  
41             $\alpha$  mai mici, adâncimea de pătrundere a undei evanescente, care apare prin fenomenul de  
reflexie internă totală și se extinde în analitul investigat, crescând cu scăderea  $\Delta\alpha$  a  
43            unghiului de incidență a radiației pe suprafața plană a acestei prisme în spațiul de trecere  
a analitului, pe suprafața plană a prisme fiind prevăzută nanostructura care cuprinde un  
45            substrat de cuarț sau sticlă BK7 și un strat de umectare realizat din Ni depus pe întreaga  
suprafață plană a prisme, un strat de Ag depus pe jumătate din suprafața plană, peste  
47            acesta fiind depus un strat de  $Al_2O_3$ , iar pe cealaltă jumătate a suprafeței o rețea regulată de

# RO 129117 B1

nanoparticule de Ag, senzorul fiind prevăzut cu o intrare într-un tub siliconic, care permite aducerea analitului în contact cu suprafața nanostructurată și o ieșire care permite evacuarea acestuia, cu o fereastră corespunzătoare pentru inserția fibrei optice utilă măsurilor de spectroscopie Raman amplificată de suprafață, deasupra suprafeței nanostructurate fiind amplasată o structură reflectată, poziționată în fața unui tub fotomultiplicator, care este montat pe un cap piezoelectric, ce permite translații după trei direcții reciproc perpendiculare. Senzorul poate include două lentile plan-concave în locul celor două oglinzi plan-concave plasate în drumul optic al fasciculului de radiație, pentru efectuarea de măsuri de spectroscopie cu rezonanțe plasmonice de suprafață, spectroscopie Fabry-Perot, spectroscopie Raman amplificată de suprafață.

Invenția se referă la o configurație a senzorului rezonant cu nanostructuri de Ag și o regiune de referință pe suprafața activă.

Practic, noua structură sensibilă de suprafață propusă pentru detector prezintă trei rezonanțe specifice (CRD, SPR, FP), împreună cu un canal de referință, și permite dezvoltarea unei noi direcții de cercetare în detecția monomoleculară, cu scopul de a elimina necesitatea utilizării mai multor suprafețe sensibile funcționalizate cu liganzi specifici, ca în cazul măsurărilor complexe de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) actuale.

Un avantaj al folosirii senzorului optic, conform invenției, este posibilitatea măsurării absorbției optice în funcție de adâncimea de penetrare a EW la variația unghiului de incidență în jurul valorii unghiului critic  $\theta_c$  pentru RIT pe suprafața optică plană, păstrând ceilalți parametri ai cavității rezonante. Cu ajutorul senzorului se pot studia absorbția în EW la variația unghiului de incidență și contribuțiile diferitelor fenomene de la interfață în balanța pierderii totale a cavității rezonante.

Pierderea totală a cavității poate fi exprimată printr-o sumă a pierderilor, și anume: pierderea în volum, pierderea prin împrăștierea la suprafață, pierderea prin difracție, pierderile de cuplare la intrare și la ieșire, pierderea nonspeculară introdusă de prismă, și pierderea prin absorbție pe speciile moleculare din adâncimea de prelevare efectivă a EW (Pipino, A.C.R. et al, *Rev. Sci. Instrum.* **68(8)**, 1997, 2978-2988).

De asemenea, senzorul optic cu suprafața nanostructurată pentru tehnici rezonante de detecție monomoleculară permite măsurări AREW-CRDS, SPRS, FPS și SERS simultan sau succesiv, rețeaua de difracție constituită din nanoparticulele de Ag amplifică câmpul electromagnetic local și transformă distribuția modală a undei evanescente într-o distribuție modală a undelor de propagare, pentru o detecție eficientă în câmp îndepărtat, face posibilă discriminarea prin AREW-CRDS, SPRS, FPS și SERS de înaltă sensibilitate a caracteristicilor spectrale ale moleculelor atașate de nanoformațiunile de Ag de pe suprafața plană, fără necesitatea utilizării unor funcționalizări și protocoale complexe ca în cazul utilizării doar a SPRS, permite ca o secțiune transversală cât mai extinsă a fasciculelor nefocalizate să abordeze la incidența normală interfețele de intrare/ieșire în prismă pentru orice unghi de incidență pe suprafața cu reflexie internă totală, minimizând astfel pierderile prin împrăștiere la suprafață sau pierderile de cuplare la intrare și la ieșire, face posibilă interschimbabilitatea oglinzilor plano-concave având acoperiri HR-CRD cu lentile plano-concave în calea fasciculului de radiație, astfel încât să se renunțe la detecția semnalului AREW-CRDS, sporind astfel amplitudinea semnalului util pentru SPRS, SERS și FPS, permite obținerea unui semnal SPR de intensitate sporită prin utilizarea unei surse pulsate de radiație și a unui sistem de integrare/mediere a semnalului analizat, iar deplasarea structurii reflectante superioare a cavității Fabry-Perot se efectuează cu un sistem piezoelectric de translație disponibil comercial cu controler pe trei canale în buclă deschisă pentru selectarea modurilor de oscilație optime ale cavității Fabry-Perot.

# RO 129117 B1

1 Tehnologic, noua soluție constructivă permite fabricarea simplă și implementarea  
rapidă a detectorului rezonant în instrumente portabile, cu scopul de a reduce prețul  
3 prohibitiv al acestui gen de echipamente de analiză.

5 Se dă, în continuare, un exemplu detaliat de realizare a senzorului în legătură și cu  
fig. 1...3, care reprezintă:

7 - fig. 1, suprafața plană cu reflexie internă totală (RIT) și condițiile de reflexie/  
transmisie/difracție de la interfața solid ( $n_1$ )/strat subțire ( $n_3$ )/analit ( $n_2$ ).

9 - fig. 2, senzorul propriu-zis cu suprafața nanostructurată pentru tehnici rezonante de  
analiză;

11 - fig. 3, senzorul integrat în sistemul pentru tehnici rezonante de analiză: AREW-  
CRDS, SPRS, FPS și SERS.

13 Invenția se referă la o configurație a senzorului rezonant cu nanostructuri de Ag și  
o regiune de referință pe suprafața activă. Practic, noua structură sensibilă de suprafața  
15 propusă pentru detector prezintă trei rezonanțe specifice (CRD, SPR, FP), împreună cu un  
canal de referință, și permite dezvoltarea unei noi direcții de cercetare în detecția  
17 monomoleculară, cu scopul de a elimina necesitatea utilizării mai multor suprafețe sensibile  
funcționalizate cu liganzi specifici, ca în cazul măsurărilor complexe de rezonanță  
plasmonică de suprafață (SPR) actuale.

19 Senzorul conform invenției permite realizarea în paralel sau în serie a măsurilor de  
spectroscopie de mare rezoluție: spectroscopie de absorbție cu cavitate rezonantă în unda  
21 evanescentă cu rezolvare unghiulară (Angle-Resolved Evanescent-Wave Cavity Ring-Down  
Spectroscopy: AREW-CRDS), spectroscopie cu rezonanțe plasmonice de suprafață (SPRS),  
23 spectroscopie Fabry-Perot (FPS) și spectroscopie Raman amplificată de suprafață (SERS),  
integrate într-un singur sistem.

25 Prezenta invenție utilizează o prismă cu profil semicircular (semicilindru sau calotă  
sferică), plasată între oglinzi concave cu reflexia foarte mare (HR),  $R > 99,99\%$ , pentru  
27 lungimile de undă de operare. Oglinzile concave formează o cavitate rezonantă. O astfel de  
cavitate mărginită de oglinzi HR-CRD este specifică pentru CRDS și este selectivă în  
29 frecvență (**Bearden, G. et al., Int. Rev. Phys. Chem. 2000, 19(4), 565-607**). Însă, dacă la  
cel puțin o suprafață din cavitate apare fenomenul de reflexie internă totală (RIT), la fel ca  
31 în fig. 1, și această suprafață este accesibilă optic pentru a studia diverse fenomene fizice  
și chimice sau interacțiuni la interfață în câmpul EW, atunci metoda este cunoscută ca  
33 EW-CRDS. Condițiile de funcționare și stabilitate a unui rezonator cu EW au fost tratate pe  
larg în referința **Pipino, A.C.R. et al., Rev. Sci. Instrum. 68(8), 1997, 2978-2988**.

35 În fig. 3 este prezentată calota sferică **19** aflată în sistemul optic de măsurare pentru  
AREW-CRDS și SPRS. Cele două ramuri, de intrare a fasciculului de la sursa de radiații **33**  
37 și optica **17**, respectiv de ieșire a fasciculului reflectat și optica **18**, polarizorul cu rol de  
analizor optic **32**, divizorul de fascicul **31** împreună cu detectorul **27**, se pot roti cu  $\Delta\alpha$  în  
39 același timp față de axa fixă **26**.

41 Modurile de oscilație stabile în rezonatorii cu RIT apar atunci când unghiul de  
incidență al radiației depășește unghiul critic:

$$\alpha_c - \arcsin(n_2/n_1) \quad (1)$$

43 unde:  $n_1$  este indicele de refracție al substratului (prisma) și  $n_2$  este indicele mediului extern.

45 Prin urmare, există un set discret permis de unghiuri de incidență pentru o anumită  
discontinuitate dată de diferența dintre indicii de refracție  $n_1$  și  $n_2$ . Unghiul de incidență cel  
mai apropiat de unghiul critic va oferi sensibilitate maximă. Variația la interfață a unghiului  
47 de incidență a radiației laser în imediata apropiere a unghiului critic  $\alpha_c$  permite controlul

adâncimii de penetrare a EW în mediul cu  $m$ , ale cărui proprietăți optice sunt explorate (Kramer, M., *Photonik*, 2, 2004, 42-44). Adâncimea de penetrare  $\alpha_{EW}$  în mediul cu indicele de refracție  $n_2$  este:

$$\delta_{EW} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_2} \frac{1}{\sqrt{(\sin \alpha_1 / \sin \alpha_c)^2 - 1}} \quad (2)$$

unde:  $\lambda_0$  este lungimea de undă de incidență,  $\alpha_c$  este valoarea critică a unghiului de incidență când apare fenomenul RIT, iar  $\alpha_1$  este unghiul de incidență mai mare decât  $\alpha_c$  în mediul cu indicele de refracție  $n_1$ . Adâncimea de penetrare depinde de polarizarea luminii incidente și scade odată cu creșterea unghiului  $\alpha_1$ . Atunci când  $\alpha_1$  atinge valoarea minimă corespunzătoare unghiului critic  $\alpha_c$ , adâncimea de penetrare a EW tinde către infinit. Dar, prin definiție, la unghiul critic este luată în considerare valoarea adâncimii corespunzătoare scăderii intensității EW la  $1/e$  (37%) din intensitatea maximă la interfață.

Practic, se poate lucra până la un prag de detecție aflat la o lungime de undă de la interfață. Prezența absorbantilor la interfață perturbă EW liniaritatea dintre concentrația la suprafață a adsorbatului și fluorescența observată. Efectul este similar cu un "filtru intern" în fluorimetria convențională, în care o concentrație mare de fluorofor atenuază lumina incidentă (Axelrod, D., Burghardt T.P., Thompson N.L., *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, 1984, 13, 247). Cu toate acestea, RIT nu este afectată de straturile depuse, dacă sunt relativ subțiri în comparație cu lungimea de atenuare a EW, indiferent de indicele de refracție al stratului subțire. Atunci, cea mai simplă configurație pentru care rezonatorul permite moduri de oscilație stabile în vid poate fi disponibilă pentru diagnosticarea straturilor subțiri depuse.

Descrierea invenției este detaliată în continuare cu relații constructive, de poziție și funcționale în prezentarea unui mod de realizare a acesteia, din care rezultă cum sunt integrate metodele de spectroscopie de mare rezoluție: AREW-CRDS, SPRS, FPS, SERS, și sunt rezolvate problemele tehnice menționate anterior.

Interfața funcțională este detaliată în fig. 1. Fasciculul de radiație **10** venind dinspre substrat este incident pe interfață la granița dintre suprafața de referință/etalonare și rețeaua de difracție. Unda evanescentă EW **12** se propagă în planul de suprafață, prezentând o atenuare exponențială cu adâncimea de penetrare în mediul (din NF) cu indicele de refracție scăzut  $n_2$ , iar componenta PW **13** ajunge în câmp îndepărtat **FF**. Conform fig. 3, unda reflectată **11** este radiația detectată cu tubul fotomultiplicator **27** și osciloscopul digital multicanal **28** pentru AREW-CRDS, respectiv spectrometrul **29** și monitorul **30** pentru SPRS, în timp ce undele EW și PW sunt detectate cu tubul fotomultiplicator **14**, din fig. 2 și 3, pentru FPS, iar fibra optică **35** preia radiația din NF pentru SERS. Distanța dintre cele două interfețe paralele, care delimitează cavitatea Fabry-Perot ca un canal de trecere pentru analit, poate fi variată cu ajutorul capului piezoelectric **15** disponibil comercial în mai multe variante.

Lungimile de undă de lucru pot fi alese în funcție de metal **5**, mediul dielectric înconjurător **6** și parametrii: înălțime **7**, lățime **8**, perioadă **9** a rețelei de difracție.

Nanostructura de suprafață cuprinde:

1. Stratul de  $Al_2O_3$  pentru pasivizarea suprafeței de referință/etalonare depus numai pe jumătate din suprafața plană;
2. Stratul de Ag  $n_3$  pentru referință/etalonare depus pe jumătate din suprafața plană;
3. Stratul de umectare din Ni  $n_1$  depus pe toată suprafața plană;
4. Substratul de cuarț sau BK7 pentru întreaga structură a senzorului;
5. Rețea regulată de nanoparticule de Ag.

# RO 129117 B1

1 În fig. 2 este detaliat senzorul rezonant propriu-zis. Tubul fotomultiplicator **14** este  
2 montat pe un cap piezoelectric **15** care permite translații după trei direcții reciproc  
3 perpendiculare **20**, **21** și **22**. Optica plan-concavă din cuarț sau BK7 **17** și **18**, cu sau fără  
4 acoperire înalt reflectantă (HR-CRD) pe suprafețele concave, împreună cu prisma **19** de  
5 cuarț sau BK7 cu profil semicircular, sunt introduse și aliniat în fasciculul de radiație incident  
6 **10** și, respectiv, reflectat **11**. Analitul este admis prin intrarea **23** și evacuat prin ieșirea **24**,  
7 după ce a fost în contact cu suprafața nanostructurată, din care un detaliu **25** este expus în  
8 insertul circular din dreapta sus.

9 Structura reflectantă **16** din fața tubului fotomultiplicator **14** este alcătuită dintr-o  
10 lamelă de cuarț, pe care se depun un strat de umectare de 2 nm de Ni și un strat de  
11 40...55 nm de Ag. În jurul axei fixe **26**, fasciculul incident și cel de reflexie se rotesc cu  $\Delta\alpha$ .

12 În fig. 3 sunt redată și dispozitivele pentru măsurări rezonante.

13 Pentru AREW-CRDS, sunt prezentate tubul fotomultiplicator **27** și osciloscopul digital  
14 multicanal **28**. Pentru generarea de rezonanțe plasmonice localizate pe suprafețe  
15 nanostructurate poate fi folosit un laser **33** cu emisie în impulsuri cu radiație p-polarizată, cu  
16 fascicul nefocalizat, conectat prin linia de trigerare **34** cu osciloscopul **28**. De asemenea,  
17 partea de SPRS include analizorul optic de ieșire **32**, divizorul de fascicul **31**, spectrometrul  
18 **29**, monitorul **30** și sisteme nefigurate: un circuit microfluidic cu pompă peristaltică pentru  
19 circulația analitului printr-un tub siliconic **36** cu ferestre corespunzătoare fibrei optice **35**  
20 pentru preluarea semnalului optic pentru SERS, suprafeței plane nanostructurate pentru  
21 SPRS și structuri **16** pentru FPS, plus un integrator/mediator de semnale pulsate.

22 Sursa de radiații **33**, suprafața nanostructurată a prisme sau calotei sferice **19**,  
23 structura reflectantă din Ag/Ni/lamela de cuarț **16**, fotomultiplicatorul **14** sunt părți ale unui  
24 interferometru **FP**. Fibra optica **35** inserată prin canalul de admisie a analitului până în zona  
25 interfeței va prelua semnal optic pentru SERS.

26 Pentru prima secvență de măsurări AREW-CRDS pot fi evaluate semnalele de fond  
27 cu fasciculul laser pulsat nefocalizat. Unghiul de incidență pe interfața cu RIT poate fi reglat  
28 între  $85^\circ$  și  $45^\circ$  (de exemplu  $48,6^\circ@420$  nm este unghiul critic pentru RIT pe interfața  
29 apă/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , iar  $81,8^\circ$  este pentru interfața etilenglicol pur/FS la 560 nm).

30 Înălțimea calotei sferice de cuarț sau BK7 **19** este aleasă astfel încât  $h < r$  (unde  $h$   
31 este înălțimea și  $r$  raza calotei; de exemplu:  $h = 18$  mm,  $r = 20$  mm), pentru a satisface  
32 cerința de stabilitate funcțională (**Bearden, G. et al., Int. Rev. Phys. Chem. 2000, 19(4),**  
33 **565-607**):  $r < d < 2r$ , unde  $d$  este drumul parcurs de fascicul în interiorul cavității neconfocale  
34 CRDS între cele două suprafețe concave ale opticii **17** și **18**.

35 Procedura tehnologică de realizare a nanostructurii pe suprafața activă cu RIT este:  
36 - prin pulverizare cu magnetron de radio-frecvență (RF) sau evaporare termică în vid  
37 (TVE) sau depunere cu laser pulsat (PLD) se poate realiza un strat subțire de 2 nm de Ni ca  
38 strat de nucleație-umectare-adeziune-netezire pe întreaga suprafață plană a prisme **19**.  
39 Acest strat de Ni duce la o suprafață netedă de Ag și proprietăți plasmonice îmbunătățite  
40 (**Liu, H. et al., AcsNano 4(6), 2010, 3139-3146**);

41 - litografia cu nanosfere de polistiren (NSL) pentru suprafața nanostructurată specifică  
42 SPRS poate fi aplicată în conformitate cu descrierea din referința **Traci, R.J. et al., J. Phys.**  
43 **Chem. B 2000, 104, 10549-10556**, pentru a obține o rețea nanostructurată de particule de  
44 Ag pe jumătate din suprafața plană a prisme. Atunci, depunerea de Ag (cu grosimea de  
45 40...55 nm) prin PLD, pulverizare în RF sau TVE, se poate face pe întreaga suprafață plană.  
46 În acest caz, înălțimea rețelei nanostructurate de Ag obținută prin masca formată de  
47 nanosferele de polistiren pe jumătate din suprafața plană este comparabilă cu grosimea  
48 stratului plan de Ag format pe cealaltă jumătate din suprafața plană și cu cea din sistemul



# RO 129117 B1

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag/Ni/lamelă de cuarț ca structură de referință, dacă lamela de cuarț este introdusă în instalația de depunere împreună cu prisma sau calota sferică. Deci, stratul de Ag ultranțed obținut pe stratul subțire de Ni depus pe lamela <b>16</b> pentru suprafața reflectantă din fața fotomultiplicatorului <b>14</b> poate fi pur și simplu realizat în același timp prin PLD, pulverizare în RF sau TVE;  | 1<br>3<br>5                      |
| - stratul de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de maximum 20 nm poate fi depus pe suprafața de referință prin una dintre tehnicile PLD, pulverizare în RF sau o procedură chimică descrisă în literatura de specialitate ( <b>Maruyama, T., Arai S., Appl. Phys. Lett 60 (3), 1992, 322-323</b> ). Dacă pasivizarea cu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a suprafeței de referință nu este adecvată la adsorbția de molecule din soluții, atunci poate fi făcută ca în referința <b>Boozer,C. et al., Sensors and Actuators B 90, 2003, 22-30</b> ;  | 7<br>9<br>11                     |
| - distanța dintre suprafețele paralele specifice FPS poate fi ajustată de la minimul posibil (80 nm plus diametrul fibrei optice pentru SERS) până la 1 μm cu ajutorul unui scanner piezoelectric <b>15</b> disponibil comercial, pentru a examina în regim de tunelare rezonanțele locale, atunci când variază lungimea de undă a radiației incidente. În funcție de lungimea de undă, poate fi calibrat răspunsul SPR, în raport cu regiunea de referință Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag/Ni, cu o serie de soluții apoase de etilenglicol, care diferă în concentrație cu pas de 5%. Cu un refractometru Abbe se pot corela indicii de refracție pentru soluțiile apoase cu răspunsul SPR al regiunii cu nanoparticule de Ag/stratul de Ni, în raport cu cel al regiunii de referință Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag/Ni, pentru eliminarea efectelor nespecifice. Sensorul rezonant poate fi testat cu o soluție foarte diluată de colorant în alcool etilic pentru detectarea de molecule atașate în mod izolat de nanostructurile metalice (procedura din <b>Lu, H. B., Homola J. et al., Sensors and Actuators B 74, 2001, 91-99</b> ). | 13<br>15<br>17<br>19<br>21<br>23 |
| Pentru testarea sensorului, sursa de radiații poate fi pulsată pentru AREW-CRDS sau cu emisie continuă pentru SPRS. Prin utilizarea unei surse pulsate coerente, investigația SPRS se poate efectua la viteză foarte mare ( <b>Zheng, Z. et al., Sensors and Actuators B: Chemical 133(2), 2008, 671-676</b> ). Dispersia radiației în calota sferică de cuarț (fig. 2) produce extinderea spațială puternică a impulsurilor optice și, prin urmare, forma pulsului în timp ar putea reproduce exact distribuția spectrală a pulsurilor datorită fenomenului de variație liniară indusă.   | 25<br>27<br>29                   |
| Răspunsul spectral al sensorului SPRS poate fi obținut pentru fiecare puls de intrare, dacă fotodetectorul <b>29</b> este suficient de rapid pentru a urmări frecvența de repetare a pulsurilor și a permite afișarea schimbărilor în forma pulsurilor.  | 31<br>33                         |
| Aplicațiile posibile ale sensorului propus sunt în domeniul analizelor spectroscopice de mare sensibilitate AREW-CRDS, SPRS, FPS și SERS pentru chimie, știința mediului, biologie, medicină și farmacologie.  | 35                               |

# RO 129117 B1

## Revendicări

1

3

1. Senzor optic cu suprafață nanostructurată pentru tehnici rezonante de detecție monomoleculară: spectroscopia de absorbție cu cavitate rezonantă în unda evanescentă cu rezolvare unghiulară, spectroscopia cu rezonanțe plasmonice de suprafață, spectroscopia Fabry-Perot, spectroscopia Raman amplificată de suprafață, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-o prismă (**19**) cu profil semicircular plasată între două oglinzi (**17** și **18**) concave cu reflectivitate foarte mare în domeniul ultraviolet-infraroșu, care formează o cavitate rezonantă, oglinzile (**17** și **18**) deplasându-se simultan spre unghiuri  $\alpha$  mai mici, adâncimea de pătrundere a undei evanescente, care apare prin fenomenul de reflexie internă totală și se extinde în analitul investigat, crescând cu scăderea  $\Delta\alpha$  a unghiului de incidență a radiației pe suprafața plană a acestei prisme (**19**) în spațiul de trecere a analitului, pe suprafața plană a prisme (**19**) fiind prevăzută o nanostructură (**25**) care cuprinde un substrat de cuarț sau BK7 și un strat de umectare realizat din Ni depus pe întreaga suprafață plană a prisme (**19**), un strat de Ag depus pe jumătate din suprafața plană, peste acesta fiind depus un strat de  $Al_2O_3$ , iar pe cealaltă jumătate a suprafeței, o rețea regulată de nanoparticule de Ag, senzorul fiind prevăzut cu o intrare (**23**) într-un tub siliconic (**36**), care permite aducerea analitului în contact cu suprafața nanostructurată, și o ieșire (**24**) care permite evacuarea acestuia, cu o fereastră corespunzătoare pentru inserția fibrei optice (**35**), utilă măsurilor de spectroscopie Raman amplificată de suprafață, deasupra suprafeței nanostructurate fiind amplasată o structură reflectată (**16**), poziționată în fața unui tub fotomultiplicator (**14**), care este montat pe un cap piezoelectric (**15**), ce permite translații după trei direcții reciproc perpendiculare (**20**, **21**, **22**).

13

15

17

19

21

23

25

2. Senzor optic cu suprafața nanostructurată pentru tehnici rezonante de detecție monomoleculară conform revendicării 1, **caracterizat prin faptul că** include două lentile plan-concave în locul celor două oglinzi (**17** și **18**) plan-concave plasate în drumul optic al fasciculului de radiație, pentru efectuarea de măsuri de spectroscopie cu rezonanțe plasmonice de suprafață, spectroscopie Fabry-Perot, spectroscopie Raman amplificată de suprafață.

27

29

(51) Int.Cl.  
**G01N 21/55** (2006.01);  
**G01N 21/27** (2006.01);  
**G02B 5/04** (2006.01)

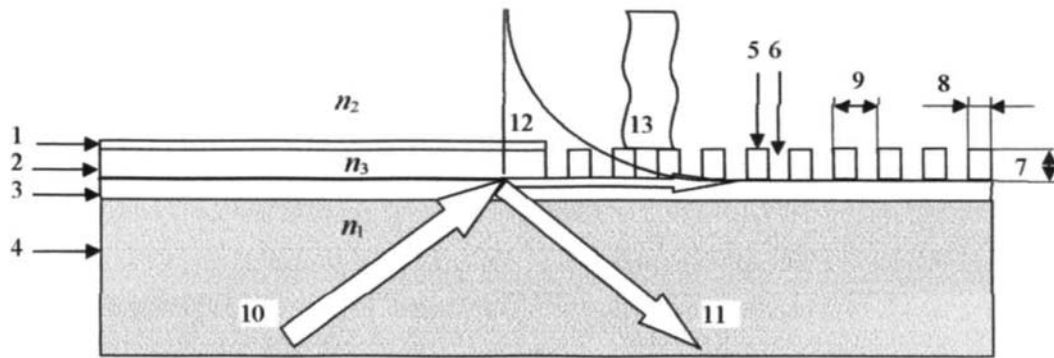


Fig. 1

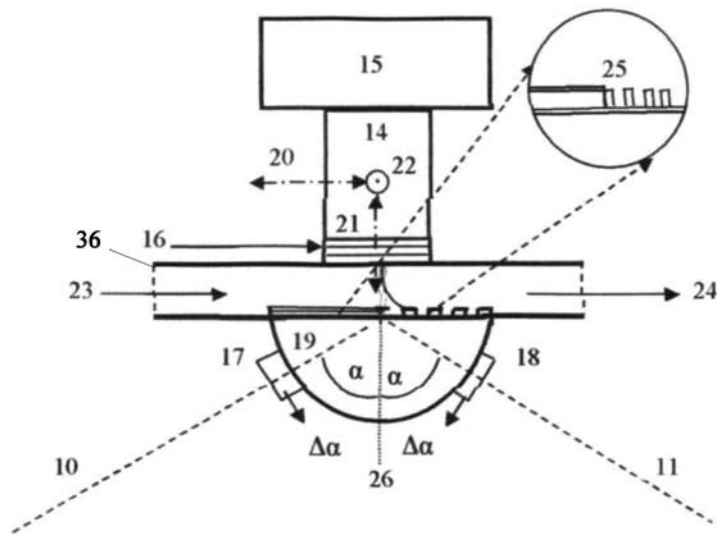


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
**G01N 21/55** (2006.01);  
**G01N 21/27** (2006.01);  
**G02B 5/04** (2006.01)

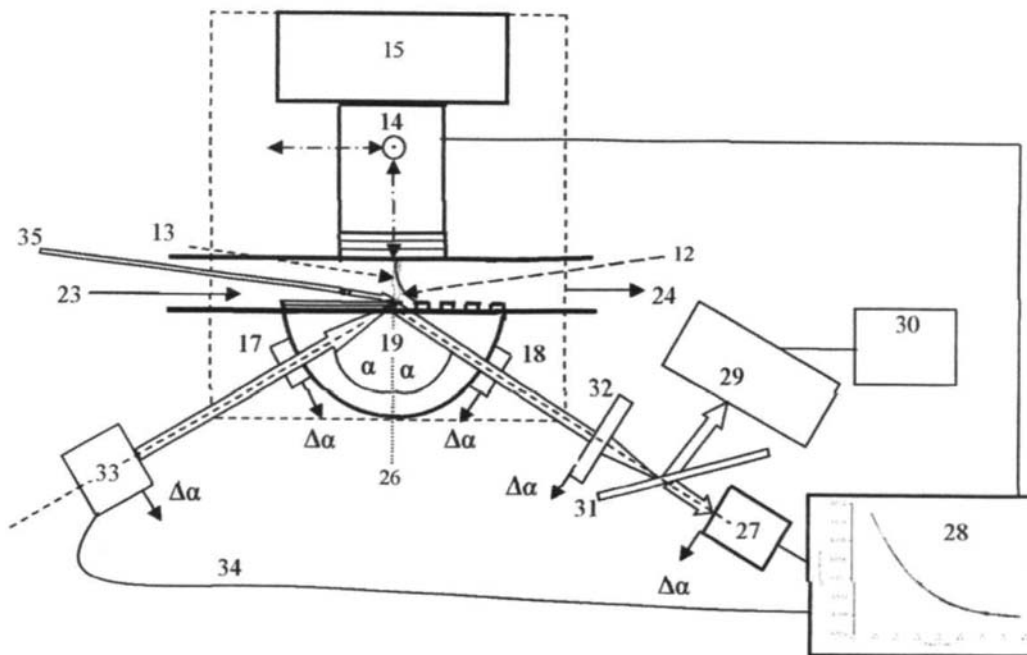


Fig. 3

