

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00343

(22) Data de depozit: 16.05.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.12.2013 BOPI nr. 12/2013

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS,  
MĂGURELE, IF, RO

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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor cu suprafață activă nanostructurată util, în tehnici rezonante de analiză, cum ar fi: spectroscopia cu rezonanță plasmonică de suprafață, spectroscopia de absorbție cu cavitate rezonantă în undă evanescentă, spectroscopia Fabry-Perot, spectroscopia Raman optimizată de suprafață. Senzorul conform invenției este alcătuit dintr-o prismă cu profil circular, plasată între niște oglinzi concave, cu reflectivitate foarte mare în domeniul ultraviolet- infraroșu, oglinzile formând o cavitate rezonantă, pe suprafața plană a prisme fiind prevăzută o nanostructură care cuprinde un substrat de cuarț și un strat de umectare, realizat din Ni, depuse pe întreaga suprafață plană a prisme, un strat de Ag, depus pe jumătate din suprafața plană, iar peste acesta, 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 ce permite aducerea unui analit în contact cu suprafața nanostructurată, și o ieșire care permite evacuarea acestuia, deasupra suprafeței nanostructurate fiind amplasată o structură reflectantă, poziționată în fața unui tub fotomultiplicator, care este montat pe un cap piezoelectric, ce permite translații după trei direcții perpendiculare.

Revendicări: 5  
Figuri: 2

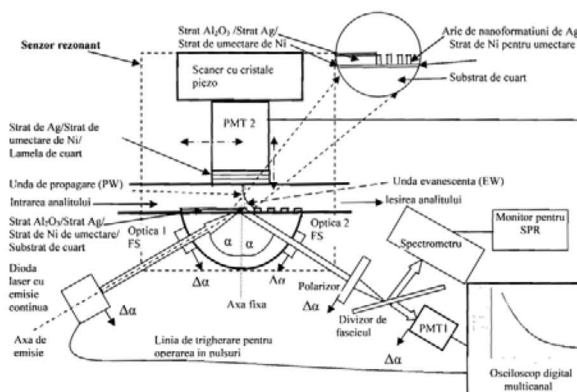


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## SENZOR CU SUPRAFAȚĂ NANOSTRUCTURATĂ PENTRU TEHNICI REZONANTE DE DETECȚIE MONOMOLECULARĂ

Acestă invenție se referă la un senzor cu o suprafață activă nanostructurată, util în tehnici rezonante de analiză cum ar fi: spectroscopia cu rezonanță plasmonică de suprafață (SPRS), spectroscopia de absorbție cu cavitate rezonantă în undă evanescentă (EW-CRDS), spectroscopia Fabry-Perot (FPS), spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS). Acest senzor poate fi utilizabil în detecția moleculelor adsorbite pe suprafețe metalice sau nanostructurate, pentru a studia proprietățile de absorbție/pierdere în domeniul lungimilor de unda din ultraviolet-vizibil-infraros (UV-VIS-IR) în straturi subțiri depuse pe suprafețe optice.

Proprietățile unei interfețe sunt determinate în mare măsură de grosimea, indicele de refracție și coeficientul de absorbție pentru straturile depuse pe suprafața solidă. În cazul suprafețelor optice, depunerea straturilor dielectrice subțiri nanostructurate de înaltă calitate este esențială pentru procesul de fabricație a modulatorilor optice, senzorilor de gaze sau emițătorilor de radiații electromagnetice coerente.

Detecția unei singure molecule sau celule adsorbite pe o suprafață solidă este posibilă prin tehnici de analiză spectroscopică fără marker, de exemplu prin EW-CRDS<sup>1</sup> și SERS<sup>2</sup>.

Rezonanța plasmonică de suprafață localizată (LSPR) pe nanostructuri de argint (Ag) 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 câmpului electromagnetic cu factori de ordinul  $10^{14} \div 10^{15}$ , îmbunătățire evidențiată în măsurările SERS<sup>3</sup>.

Factori de îmbunătățire de acest ordin permit detectarea semnalelor de la o singură moleculă adsorbită pe nanoparticule de Ag<sup>4</sup>.

Invenția noastră se referă la o configurație și la o metodologie de fabricație a senzorului rezonant cu suprafață activă pe care sunt realizate nanostructuri de Ag.

Practic, noua structură sensibilă de suprafață (Fig. 1), propusă pentru acest detector, prezintă trei rezonanțe specifice (CRD, SPR, FP), și un canal de referință, și permite dezvoltarea

Director General INCDPM  
Dr. Lucian Pimțile



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc

unei noi direcții de cercetare în detecția monomoleculară, cu scopul de a elimina necesitatea utilizării mai multor suprafețe sensibile funcționalizate cu liganzi specifici, pentru măsurări de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR).

Aplicațiile posibile ale senzorului propus sunt în domeniul analizelor spectroscopice de mare sensibilitate pentru chimie, știința mediului, biologie, medicină și farmacologie.

Tehnologic, noua soluție constructivă permite fabricarea simplă și implementarea rapidă a detectorului rezonant în instrumente portabile<sup>5</sup>, cu scopul de a reduce prețul prohibitiv al acestui gen de echipamente de analiză.

Configurația propusă pentru detector pornește de la conceptul de EW-CRDS, care extinde metoda de spectroscopie de absorbție cu cavitate rezonantă (CRDS) la interfețe de tip: strat subțire/solid, lichid/solid sau chiar strat gros/solid. Tehnica EW-CRDS<sup>6</sup> este legată de măsurători de absorbție optică, la interfețe cu reflexie internă totală (TIR), în regim de absorbție scăzută. Modificarea suprafeței active cu un strat metalic subțire transformă sistemul de detecție EW-CRDS într-un senzor SPR cu configurație Kretschmann-Raether.

Rezonanța plasmonică de suprafață localizată (LSPR) joacă un rol esențial în amplificarea undei 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.

Un strat subțire de Ag este recomandat în multe aplicații SPR în comparație cu oricare alt metal nobile datorită celor mai mici pierderi la rezonanță în domeniul frecvențelor optice<sup>7</sup>. Un strat subțire de Ag depus pe un dielectric, cum ar fi sticla, poate îmbunătăți EW prin transmisie la excitația cu o undă electromagnetică de polarizare p, undă care produce rezonanțe plasmonice de suprafață la ambele interfețe (sticlă-metal, metal-aer). Undele plasmonice de suprafață de la cele două interfețe se pot cupla, dacă stratul metalic este suficient de subțire. Prezența unei arii de nanoparticule de Ag ca și 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).

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotirlan-Simioniuc

Acordul domeniului lungimilor de undă de lucru de la UV la VIS pentru structura de suprafață (în cazul nostru un strat metalic foarte subțire pentru nucleație-umectare-aderență-netezire și rețeaua metalică de difracție nanostructurată), este posibil prin ajustarea permitivității efective a metalului și dielectricului din cadrul nanostructurii<sup>8</sup>.

Undele evanescente (EWs) din câmp apropiat (near-field:NF) sunt difractate în unde care se propagă (PWs) sau moduri de scurgere cu o distribuție specifică în câmp îndepărtat (far-field: FF) prin nanostructura de Ag ca rețea de difracție (Fig.1).

Se poate selecta domeniul de operare a sensorului rezonant printr-o alegere adecvată a factorului de umplere a rețelei metalice, a formei, a înălțimii nanoparticulelor de Ag și selectarea mediului dielectric extern<sup>7,8</sup>. Pe de altă parte, în cazul în care se introduce o suprafață reflectantă paralelă cu suprafața cu reflexie internă totală a sensorului, se formează o cavitate rezonantă suplimentară de tip Fabry-Perot (FP) în fața detectorului PMT2 (Fig. 2).

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

Elementele de dificultate în fabricația și experimentarea sensorului sunt:  
- Obținerea de rețele de difracție regulate pe suprafețe plane extinse de ordinul  $\text{cm}^2$ . Litografia cu nanosfere de polistiren<sup>9</sup> (NSL) este cea mai potrivită pentru fabricarea rețelelor de difracție<sup>8</sup> pe suprafețe extinse în loc de litografia cu fascicul de electroni sau cu fascicul focalizat de ioni (FIB)<sup>7</sup>;

- Monitorizarea deplasării nanometrice a suprafeței reflectante în fața detectorului PMT2 din câmpul EW până în domeniul PW. Toate undele PW și EW provenind de la sursa de radiații sunt prezente în planul focal al undelor PW<sup>7</sup>. Soluția noastră pentru controlul acestei deplasări este un sistem de translație cu cristale piezoelectrice cu controler pe 3 canale în buclă deschisă.

Limitele abordărilor actuale în domeniul spectroscopiilor menționate sunt:  
- CRDS presupune oglinzi de înaltă reflectivitate (HR) scumpe și cu lățime de bandă îngustă:  $\pm 20$  nm. Extinderea gamei spectrale este posibilă utilizând un set de oglinzi sau un rezonator

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotirlan-Simioniuc

monolitic poligonal special cu suprafețe cu TIR<sup>10</sup>. Spectroscopia CRD 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<sup>11</sup> (AREW-CRDS) pentru măsurarea absorbției optice în funcție de adâncimea de penetrare.

- SPRS presupune suprafețe active funcționalizate cu o gamă largă de tratamente chimice bine-definite<sup>12</sup>, pentru imobilizarea moleculelor sau bioparticulelor de analizat. Suprafețele senzitive, kiturile de tratare a acestora și accesoriile sunt foarte scumpe. De asemenea, protocolul utilizat pentru ciclul de măsurare este foarte complex: activarea suprafeței, injectarea soluției tampon, concentrarea ligandului, circularea probei, din nou injectarea soluției tampon, regenerarea ligandului, testarea și depozitarea corespunzătoare a suprafețelor active.

- Măsurările SERS au relevat un factor de îmbunătățire extraordinar de mare a intensității câmpului electromagnetic local pe structuri nanometrice metalice<sup>4</sup>. Acest factor este insuficient explicat.

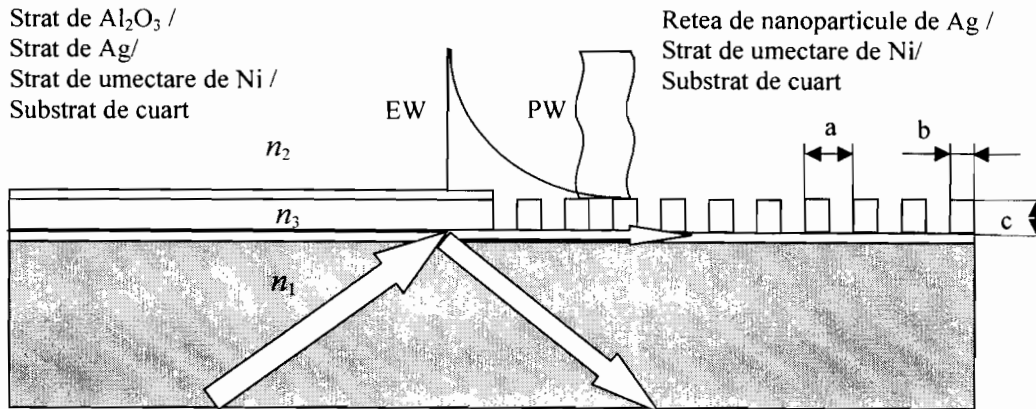
Prezenta invenție utilizează o prismă cu profil circular, plasată între oglinzi concave cu reflectivitate foarte mare (HR),  $R > 99,99\%$  pentru lungimile de undă de operare. Oglindile concave formează o cavitate rezonantă. O astfel de cavitate mărginită de oglinzi HR este specifică pentru CRDS și este selectivă în frecvență<sup>13</sup>. Dar, dacă la cel puțin o suprafață din cavitate apare fenomenul de reflexie internă totală (TIR), la fel ca în Fig.2, și această suprafață este accesibilă pentru a studia diverse fenomene fizice și chimice sau interacțiuni la interfața în câmpul undei EW, atunci metoda este cunoscută ca EW-CRDS.

Condițiile de funcționare și stabilitate a unui rezonator cu EW au fost tratate pe larg în referința<sup>6</sup>.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pîrîi



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc



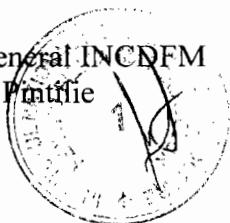
**Fig. 1** Cu reflexia totală și condițiile de difracție de la interfața solid ( $n_1$ ) / strat subțire ( $n_3$ ), EW se propagă în planul de suprafață prezentând o atenuare exponențială cu adâncimea de penetrare în mediul cu indicele de refracție mai scăzut ( $n_2$ ). Componenta PW ajunge în câmp îndepărtat. Lungimile de undă de lucru pot fi alese în funcție de metal, mediul dielectric înconjurător și parametrii a, b, c ai rețelei de difracție.

Dispozitivul propus în Fig.2 introduce posibilitatea variației unghiului de incidență în jurul valorii unghiului critic pentru TIR pe suprafața optică plană, păstrând ceilalți parametri ai cavității rezonante. Se pot studia absorbția EW la variația unghiului de incidență împreună cu discriminarea între contribuțiile diferitelor fenomene de la interfață în balanța pierderii totale a cavității rezonante. Pierderea totală a cavității poate fi exprimată<sup>6</sup> prin suma: pierderii în volum, pierderii prin împrăștierea la suprafață, pierderii prin difracție, pierderilor de cuplare la intrare și la ieșire, pierderii nespeculare introduse de prismă, și pierderea prin absorbție pe speciile moleculare în adâncimea de prelevare efectivă a EW.

Optimizarea rezonatorului se face prin micșorarea pierderilor intrinseci, prin urmare fără mediul de absorbție prezent în câmpul EW, în scopul de a obține un timp de viață a pulsului laser suficient de lung în cavitatea rezonantă, ca să poată fi digitizat cu maxim de precizie.

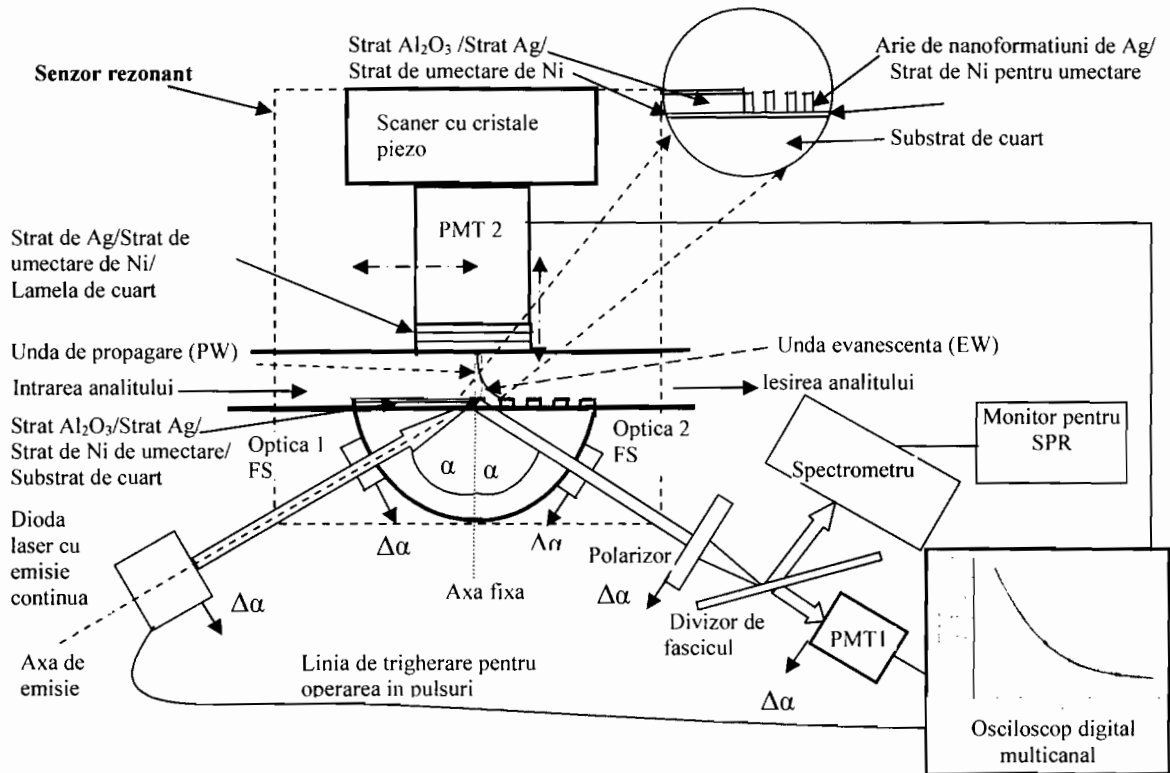
Creșterea dimensiunii cavității dincolo de punctul de la care poate fi înregistrat un timp suficient de lung pentru digitizare corectă va duce la o scădere a sensibilității. În mod evident, o creștere în transmisia mediului din cavitate permite o limită inferioară mai favorabilă detecției

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc

concentrațiilor scăzute. Reducerea pierderilor prin împrăștiere pe suprafață, odată cu creșterea unghiului de incidență este contrabalansată de creșterea pierderilor prin difracție.



**Fig.2** Senzor cu suprafața nanostructurată pentru tehnici rezonante de analiză

În Fig.2 este prezentată prisma de forma unei calote sferice. Cele două ramuri, de intrare cu optica 1 și sursa de radiații, respectiv de ieșire cu optica 2, polarizorul, divizorul de fascicul împreună cu detectorul, se pot roti cu  $\Delta\alpha$  în același timp în sensuri contrare.

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

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

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

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc

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 de incidență a fasciculului laser în imediata apropiere a unghiului critic  $\alpha_c$  permite controlul adâncimii de penetrare a EW în mediul cu  $n_2$ , ale cărui proprietăți optice sunt explorate.

Adâncimea de penetrare  $\delta_{EW}$  în mediul cu indicele de refracție  $n_2$  este<sup>14</sup>:

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

unde:  $\lambda_0$  este lungimea de undă incidentă,  $\alpha_1$  este unghiul de incidență mai mare decât  $\alpha_c$  în mediul cu un indicele de refracție  $n_1$ ,  $\alpha_c$  este valoarea critică a unghiului de incidență când apare reflexia totală internă (TIR). Adâncimea de pătrundere depinde de polarizarea luminii incidente și scade odată cu creșterea unghiului  $\alpha_1$ . Pentru unghi 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 interfață.

Prezența absorbanților la interfață perturbă EW și 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.

Cu toate acestea, TIR nu este afectată de straturile subțiri depuse, dacă sunt relativ subțiri în comparație cu lungimea de atenuare a EW, indiferent de indicele de refracție al stratului subțire. Cea mai simplă configurație pentru care rezonatorul permite moduri de oscilație stabile în vid poate fi disponibilă pentru diagnosticarea straturilor subțiri depuse.

Prin variația unghiului de incidență pe suprafața TIR se pot studia conform referinței<sup>15</sup>:

- Proprietățile de absorbție/polarizare/fluorescență a stratului subțire, după eliminarea contribuției intrinseci a cavității rezonante;

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pîntilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc



- Dependența pierderilor cavității în funcție de unghiul de incidență  $\alpha$ ;
- Contribuția la balanța pierderilor cavității rezonante a pierderilor introduse de către diferite regiuni din câmpul EW;
- Concentrația centrilor de absorbție sau moleculelor din stratul subțire, în cazul în care se cunoaște secțiunea de absorbție.

Adâncimea de penetrare detectabilă a EW este de  $150 \div 200 \text{ \AA}$  în fluxul de analit și este depinde de unghiul de incidență pe suprafața TIR și de absorbția în analit. Avantajul major al configurației introduse este că pentru variația unghiului de incidență a radiației pe suprafața TIR, o secțiune majoră a fasciculului laser rămâne normală pe interfețele de intrare/ieșire, astfel încât pierderile la cuplarea pe interfețele intracavitare pot fi minimizate. Adâncimea de penetrare a EW poate fi ajustată și prin variația puterii radiației laser injectată în cavitate.

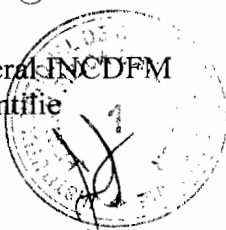
Optica 1 și 2 cu acoperire de mare reflectivitate HR-CRD pe suprafețele concave, prisma FS de cuarț cu profil circular, fotodetectorul PMT1 și osciloscopul digital multicanal sunt dispozitive pentru măsurări EW-CRDS.

Pentru generarea de LSPR pe suprafețe nanostructurate într-un dispozitiv rezonant așa cum este cel arătat în Fig.2, care include componente EW-CRDS, lanțul de măsurare SPRS și un interferometru FP, poate fi folosit un laser cu emisie în impulsuri cu radiație p-polarizată, cu fascicul nefocalizat. Optica 1 și 2 fără acoperiri de înaltă reflectivitate (HR-CRD), prisma FS cu suprafața nanostructurată, un circuit de microfluidic cu pompă peristaltică, polarizorul de ieșire (cu rol de analizor optic), divizorul de fascicul, spectrometrul, un integrator/mediator de semnale pulsate sunt dispozitive pentru experimentele SPRS.

În cele din urmă, sursa de radiații, suprafața nanostructurată a prisme FS, sistemul reflectant Ag/Ni/lamela de cuarț FS, fotodetectorul PMT2 montat pe un sistem de scanare piezo cu controler pe 3 axe sunt părți ale unui interferometru FP.

Pentru prima secvență de măsurări CRDS pot fi evaluate semnalele de fond cu fasciculul laser pulsant nefocalizat. Unghiul de incidență pe interfața TIR poate fi reglat între  $85^\circ$  și  $45^\circ$  (de exemplu  $48,6^\circ @ 420 \text{ nm}$  este unghiul critic pentru TIR pe interfața apă/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , iar  $81,8^\circ$ , este

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintiie



Dr. Costel Cotirlan-Simioniuc

pentru interfața etilenglicol pur/FS la 560 nm). Înălțimea calotei sferice de cuarț FS poate fi aleasă astfel încât  $h < r$  (unde:  $h$  este înălțimea și  $r$  raza calotei), pentru a satisface cerința de stabilitate funcțională<sup>13</sup>:  $r < d < 2r$ , unde  $d$  este drumul parcurs de fascicul în interiorul cavității neconfocale CRDS între cele două suprafețe concave ale opticii 1 și 2.

Procedura tehnologică de realizare a nanostructurii pe suprafața activă TIR este:

- Prin pulverizare cu magnetron de radio-frecvență (RF) sau evaporare termică în vid (TVE) sau depunere cu laser pulsant (PLD) se poate realiza un strat subțire de 2 nm de Ni ca strat de nucleație-umectare-aderență-netezire pe întreaga suprafață plană a prisme FS. Acest strat de Ni permite obținerea unei suprafețe netede de Ag și proprietăți plasmonice îmbunătățite<sup>16</sup>;
- Litografia cu nanosfere de polistiren (NSL) poate fi aplicată în conformitate cu descrierea din literatura<sup>9</sup> pentru a obține o rețea nanostructurată de particule de Ag pe jumătate din suprafața plană a prisme. Atunci, depunerea de Ag (cu grosimea de  $40 \div 55$  nm) prin PLD, pulverizare în RF sau TVE poate fi obținută pe întreaga suprafață plană. În acest caz, înălțimea rețelei nanostructurate de Ag obținută prin masca formată de nanosferele de polistiren pe jumătate din suprafață plană este comparabilă cu grosimea stratului plan de Ag format pe cealaltă jumătate din suprafața plană ca structură de referință și cu cea din sistemul Ag/Ni/lamelă FS din fața fotodetectorului PMT2.

Lamela substrat FS este introdusă în instalația de depunere împreună cu calota sferică.

Deci, stratul de Ag ultraneted obținut pe stratul subțire de Ni depus pe lamela FS pentru oglinda din fața PMT2 poate fi realizat pur și simplu în același timp prin PLD, pulverizare în RF sau TVE;

- Stratul de  $Al_2O_3$  de maxim 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<sup>17</sup>.

Printr-o pasivare adecvată suprafața  $Al_2O_3$  poate fi tratată să reziste la adsorbția de molecule din soluții<sup>5</sup>.

- Distanța dintre oglinzile FB poate fi ajustată de la minimul posibil până la 500 nm  $\div$  1 micron cu ajutorul unui etaj de translație piezo, pentru a examina în regim de tunelare rezonanțele

Director General/INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotrlan-Simioniu

locale. În funcție de domeniul spectral poate fi calibrat răspunsul SPR pentru regiunea de referință<sup>18</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag/Ni în raport cu regiunea nanostructurată 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 și respectiv cu cel al regiunii de referință Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag/Ni pentru eliminarea efectelor nespecifice<sup>19</sup>. Senzorul rezonant poate fi testat cu o soluție foarte diluată de colorant în alcool pentru detecția de molecule atașate singular de nanostructurile metalice.

Pentru testarea senzorului, sursa de radiații poate fi pulsată pentru măsurări CRDS sau cu emisie continuă pentru detecția SPR. Prin utilizarea unei surse pulsate coerente, investigația SPR se poate efectua la viteză foarte mare<sup>20</sup>. 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 variației liniare.

Răspunsul spectral al senzorului SPR poate fi obținut pentru fiecare puls de intrare, dacă fotodetectorul PMT1 este suficient de rapid pentru a urmări frecvența de repetare a pulsurilor și a permite afișarea schimbărilor în forma pulsurilor.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc

25

## Referințe

- <sup>1</sup> Tarsa, P.B. et al., Appl. Phys. Lett. 2004, 85(19), 4523-4525.
- <sup>2</sup> Kneipp, K. et al., Appl. Spectrosc. 1998, 52, 175-178.
- <sup>3</sup> Nie, S.; Emory, S.R., Science 1997, 275, 1102-1106.
- <sup>4</sup> Kneipp, K. et al., Phys. Rev. Lett. 1997, 78(9), 1667-1670.
- <sup>5</sup> Chinowsky, T.M. et al., Biosensors and Bioelectronics, 22(2007), 2268-2275.
- <sup>6</sup> Pipino, A.C.R. et al., Rev. Sci. Instrum. 68(8), 1997, 2978-2988.
- <sup>7</sup> Lee, H. et al., Solid State Communications 146 (2008), 202-207.
- <sup>8</sup> Xiong, Y. et al., Optics Express 15(12), 2007, 7095-7101.
- <sup>9</sup> Traci, R.J. et al., J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10549-10556.
- <sup>10</sup> Pipino, A.C.R. et al., J. Chem. Phys. 120(6), 2004, 2879-2888.
- <sup>11</sup> Cotîrlan-Simioniuc, C., Lăzărescu, M. F., cerere de brevet OSIM A/00501/11.10.2011.
- <sup>12</sup> Biacore Sensor Surface Handbook BR-1005-71 Edition AB.
- <sup>13</sup> Bearden, G. et al., Int. Rev. Phys. Chem. 2000, 19(4), 565-607.
- <sup>14</sup> Kramer, M., Photonik, 2, 2004, 42-44.
- <sup>15</sup> Axelrod, D., Burghardt T.P., Thompson N.L., Ann. Rev. Biophys. Bioeng., 1984, 13, 247.
- <sup>16</sup> Liu, H. et al., AcsNano 4(6), 2010, 3139-3146.
- <sup>17</sup> Maruyama, T., Arai S., Appl. Phys. Lett 60 (3), 1992, 322-323.
- <sup>18</sup> Boozer, C. et al., Sensors and Actuators B 90, 2003, 22-30.
- <sup>19</sup> Lu, H.B., Homola J. et al., Sensors and Actuators B 74, 2001, 91-99.
- <sup>20</sup> Zheng, Z. et al., Sensors and Actuators B: Chemical 133(2), 2008, 671-676.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc

## Revendicări

A. Senzorul propus dă posibilitatea obținerii într-o singură configurație a trei rezonanțe (EW-CRD, SPR, FP) și are o regiune de suprafață de referință pentru discriminarea efectelor de volum. Structura rezonantă permite măsurări spectroscopice EW-CRDS, SPRS, FPS în paralel sau serie, astfel:

- Tehnica EW-CRDS permite ca o măsurare de absorbție optică să fie transformată într-o măsurare a timpului de viață a radiației în cavitatea rezonantă cu ajutorul fotodetectorului PMT1 și a unui osciloscop. Senzorul arătat în Fig. 2 permite evaluarea contribuțiilor diferitelor regiuni ale câmpului EW, în funcție de unghiul de incidență a radiației laser pe suprafața plană TIR a prisme și în funcție de puterea radiației laser injectată în cavitatea rezonantă;
- Pe de altă parte, prezența analitului la interfață este responsabilă de o schimbare de indice de refracție în mediul  $n_2$ , care provoacă o deplasare a minimumului distribuției spectrale (SPR) pe un spectrometru;
- Cavitatea rezonantă Fabry-Perot (FP) permite selecția modală din câmp apropiat (NF) până în câmp îndepărtat (FF). Selectivitatea cavității FP permite renunțarea la suprafețe TIR funcționalizate și protocoalele complexe de măsurare.

B. Rețeaua de difracție formată de nanoparticulele de Ag îmbunătățește câmpul electromagnetic local și transformă distribuția modală EW într-o distribuție modală PW, pentru o detecție eficientă în FF. Nanostructura sensibilă de pe suprafața TIR, cu nanoparticule periodice de Ag poate fi pregătită prin NSL pe jumătate din suprafața plană de sticlă, care este acoperită în prealabil cu un strat subțire de Ni. Structura de  $Al_2O_3/Ag/Ni$  depusă prin PLD sau pulverizare în RF pe jumătate din suprafața plană de sticlă este regiunea de referință.

C. Este făcută posibilă măsurarea prin EW-CRDS, SPRS, SERS de înaltă sensibilitate a moleculelor atașate de formațiunile de Ag de pe suprafața plană prin realizarea și utilizarea ariei de nanoparticule periodice metalice.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotrlan-Simioniuc

D. Optica 1 și 2 (din cuarț sau alt material optic cu indice de refracție adecvat), cu sau fără acoperiri de înaltă reflectivitate (HR-CRD) introdusă în traiectoriile de intrare/de ieșire (Fig.2) în/din calota sferică permite ca o secțiune cât mai extinsă a fasciculului nefocalizat de radiație să abordeze la incidență normală interfețele de intrare/ieșire în prisma pentru orice unghi de incidență ales la suprafața TIR. Astfel, pierderile (prin împrăștiere la suprafață, difracție, cuplare la intrare și la ieșire) vor fi considerabil reduse. Pe de altă parte, prezența acoperirilor HR-CRD în calea fasciculului de radiație permite obținerea unui semnal SPR de intensitate sporită, dar induce un regim tranzitoriu la detecția cu înaltă rezoluție a semnalului SPR. Un sistem de integrare/mediere poate îmbunătăți semnalul pentru analiză.

E. Poate fi efectuată o comparație între măsurările cu și fără acoperirile optice HR-CRD în calea fasciculului de radiație. Componentele optice 1 și 2 sunt interschimbabile.

Director General INCDFM  
Dr. Lucian Pintilie



Dr. Costel Cotîrlan-Simioniuc