

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

*T. Lebyedyeva, Yu. Minov,
P. Sutkoviy, Yu. Frolov,
P. Shpylovyu*

DEVELOPMENT OF WAVEGUIDE SENSORS BASING ON THE THIN-FILM STRUCTURES OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINA – ALUMINA

The developed thin-films technology of optical waveguide sensors basing on porous anodic alumina is presented. Their applicability for the biosensing is shown.

Key words: optical sensors, nanostructures, porous alumina.

Створено технологію тонкоплівкових оптичних сенсорів на основі поруватого анодного оксиду алюмінію. Показана можливість її застосування у біосенсорці.

Ключові слова: оптичні сенсори, наноструктури, поруватий оксид алюмінію.

На основе пористого анодного оксида алюминия создана технология тонкопленочных оптических сенсоров. Показана ее применимость в биосенсорике.

Ключевые слова: оптические сенсоры, наноструктуры, пористый оксид алюминия.

© Т.С. Лебедева, Ю.Д. Минов,
П.И. Сутковой, Ю.А. Фролов,
П.Б. Шпилевой, 2015

УДК 535.016

Т.С. ЛЕБЕДЕВА, Ю.Д. МИНОВ, П.И. СУТКОВОЙ,
Ю.А. ФРОЛОВ, П.Б. ШПИЛЕВОЙ

РЕАЛИЗАЦИЯ ВОЛНОВОДНЫХ СЕНСОРОВ НА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НАНОПОРИСТЫЙ АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – АЛЮМИНИЙ

Введение. Разработка высокочувствительных сенсоров с нанопористыми покрытиями в настоящее время – это важная задача для медицинской диагностики, мониторинга окружающей среды, изучения биомолекулярных взаимодействий и пр. Разрабатываются импедансные, емкостные, акустические, оптические и другие сенсоры и биосенсоры. Среди оптических сенсоров особый интерес вызывают устройства на поверхностном плазмонном резонансе (ППР), волноводные сенсоры, в том числе волноводные сенсоры на металлическом подслое (ВСП) [1–4], которые могут быть реализованы на сдвиге минимума кривой отражения по углу падения света или по длине волны, отражающем изменения в слое молекул на сенсорной поверхности.

Одним из путей увеличения чувствительности сенсоров является применение нанопористых материалов для покрытий, контактирующих с исследуемой средой, в частности пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Высокорастворимая поверхность пор обеспечивает большую площадь взаимодействия рецептора и аналита, что дает возможность увеличения чувствительности сенсоров. Уникальная структура вертикальных упорядоченных наноразмерных пор и формируемых в них нанопроволок и наноточек может также служить базой для развития нового поколения сенсоров.

Интенсивно разрабатываются сенсорные покрытия из пористых анодных оксидов, формируемых путем электрохимического окисления на поверхности металлов, в частности пористого анодного оксида алюминия [1]. Достоинства ПАОА – простота и дешевизна его получения, возможность формирования массивов однородных пор в диапазоне диаметров от единиц до сотен нанометров. Кроме того, ПАОА имеет ряд химических, механических, электрических и оптических характеристик, важных для сенсорных применений, включая высокую твердость, термическую стабильность, химическую устойчивость в средах с биологической совместимостью, что особенно существенно для биосенсорики. Сенсорные устройства на ПАОА (рис. 1) могут быть использованы в качестве химических сенсоров и биосенсоров в широчайшем ряде анализов на наличие молекул газов, органических молекул, биомолекул (ДНК, протеинов, антител) и клеточном анализе (вирусов, бактерий, раковых клеток и маркеров) в газовых, водных и биологических средах.

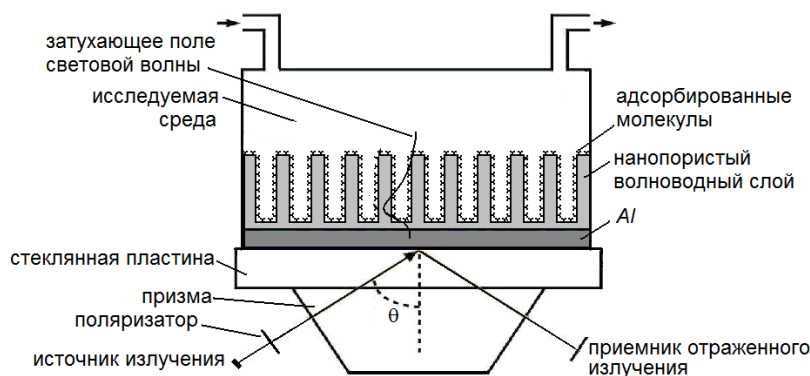


РИС. 1. ВСПП с нанопористым сенсорным покрытием в качестве волноводного слоя и схематическое представление сенсорного устройства

Именно толщина и структура пленки анодного оксида определяют чувствительность сенсоров, а также вид резонансных кривых и конструктивные особенности сенсорных устройств [1–4].

Проведенные нами ранее работы по компьютерному моделированию характеристик оптических сенсоров на основе многослойных тонкопленочных структур показали безусловную перспективность биосенсорных применений ВСПП с нанопористым сенсорным слоем [4, 5]. Результаты моделирования хорошо совпадают с экспериментальными данными, полученными при проведении тестовых иммунохимических реакций на наноструктурированных ВСПП [3].

Отработка технологии наноструктурированных покрытий алюминий-пористый анодный оксид алюминия.

Нами разработана тонкопленочная технология ВСПП с наноструктурированным ПАОА для сенсорных применений. Она включает следующие этапы:

- вакуумное осаждение пленок алюминия на пластины из стекла оптической полировки;
- частичное одностадийное анодное окисление пленки алюминия для формирования ПАОА для волноводного слоя и полупрозрачной пленки алюминия для металлического подслоя, заводящего свет в волноводную пленку;
- химическое травление для расширения пор ПАОА; для получения покрытий с нанопленками или наночастицами металла – термическое напыление золота нанометровой толщины.

Формирование пленок алюминия производится путем магнетронного распыления на постоянном токе мишени алюминия чистотой 99,999 %. В качестве адгезионного слоя на стекло осаждается тонкий (1–2 нм) слой ниобия.

Анодное окисление и химическое травление проводится на специально разработанном компьютеризованном стенде, в состав которого входят источники питания, обеспечивающие режимы окисления, прибор для контроля угловых зависимостей кривых отражения $R(\varphi)$ и двухэлектродная электрохимическая ячейка, которая может служить и измерительной ячейкой при выполнении рефрактометрических и биосенсорных исследований на приборе «Плазмонтест».

Программное обеспечение стенда дает возможность все процессы управления и контроля осуществлять в едином окне (рис. 2).

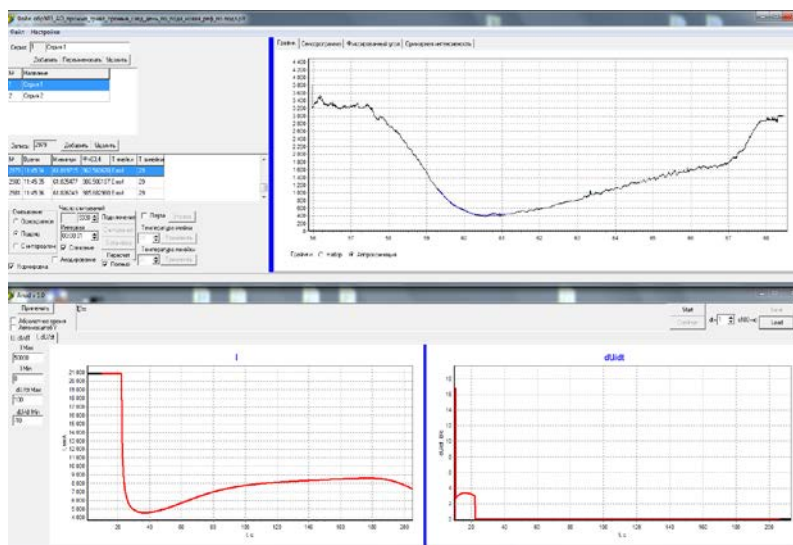


РИС. 2. Общее окно для одновременного контроля анодного окисления и регистрации оптических характеристик сенсорных подложек в процессе изготовления

Это окно объединяет две независимые программы:

1. Программа «ПлазмонТ», предназначенная для получения данных от прибора «Плазмонтест», проведения измерений интенсивности отраженного света в заданном диапазоне углов, расчета положения минимума интенсивности путем

интерполяции [6], а также для построения сенсограмм углового положения минимума и значения интенсивности при заданном угле.

2. Программа «Анод», предназначенная для работы со стендом для анодного окисления, задания и отображения информации о текущем режиме работы – значениях тока $I(t)$, напряжения $U(t)$, их производных $dU/dt(t)$ и $dI/dt(t)$.

Обе программы могут функционировать независимо друг от друга. Также предусмотрен режим их синхронной работы, при котором программа «Анод» запускается из программы «ПлазмонТ», после чего синхронизирует с ней запись данных, а также передает в нее в реальном времени информацию об изменении режима работы.

Использование стенда в комплекте с универсальной электрохимической ячейкой дает возможность одновременного контроля процесса анодного окисления при изготовлении сенсорных подложек и контроля кривых отражения при анодном окислении и химическом травлении; возможность оперативной остановки этих процессов при достижении заданных характеристик изготавливаемых подложек, а также возможность проведения рефрактометрических и био-сенсорных исследований без удаления сенсорной подложки из ячейки.

Данные по исследованию кинетики анодирования при сквозном анодировании пленок алюминия толщиной 250 нм на стекле с формированием ПАОА приведены на рис. 3. На рисунке показаны стадии формирования тонкопленочной структуры ПАОА/Al. Формирование ПАОА производили в двухэлектродной электрохимической ячейке со стабилизацией температуры и перемешиванием электролита, в 0,3М растворе щавелевой кислоты.

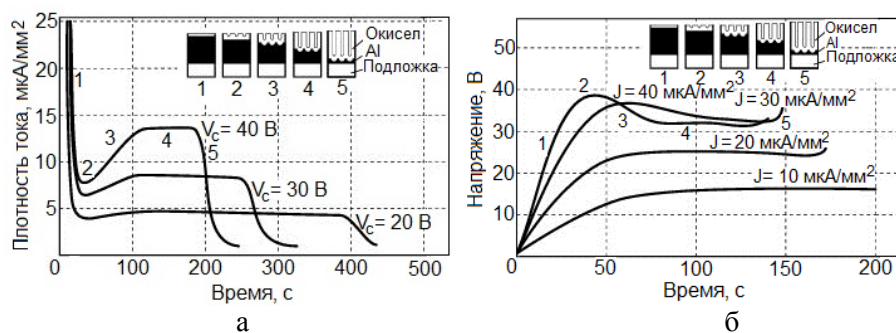


РИС. 3. Кинетические зависимости при формировании ПАОА; а – потенциостатический режим; б – гальваностатический режим

Разработка и внедрение описанного выше контроля характеристик изготавливаемых сенсорных подложек *in-situ* – это важная особенность разработанной технологии, поскольку именно обеспечение нужной толщины алюминиевого подслоя толщиной 10 – 25 нм является ключевым моментом изготовления ВСМП. Методика контроля $R(\varphi)$ осуществляется следующим образом: на образец (пленка Al на стекле), размещенный на призме прибора «ПлазмонТест», обеспечивающего контроль кривых отражения в диапазоне $55 \div 70$ градусов,

устанавливается специально разработанная прижимная ячейка для проведения анодирования и травления. Анодное окисление (формирование ПАОА из части пленки Al) и травление контролируется с помощью компьютеризованного стенда. После достижения фронтом окисления толщины алюминия, обеспечивающей прохождение света в волноводный слой можно контролировать кривую отражения и по достижению ею нужного вида остановить процесс анодирования.

Результаты исследований кривых отражения для анодного окисления при постоянном напряжении 40 В показаны на рис. 4, а. Кривая 1 соответствует появлению минимума на кривой полного внутреннего отражения, свидетельствующего о том, что пленка алюминия стала частично прозрачной, толщина уже сформированного ПАОА такова, что волноводный минимум проявляется при угле около 61 градуса, лежащем в рабочей области прибора «Плазмонтест».

Растворивание пор проводили в 5 % водном растворе ортофосфорной кислоты при комнатной температуре. Изменение положения волноводного минимума при растворивании пор в течение 30 минут показано на рис. 4, б.

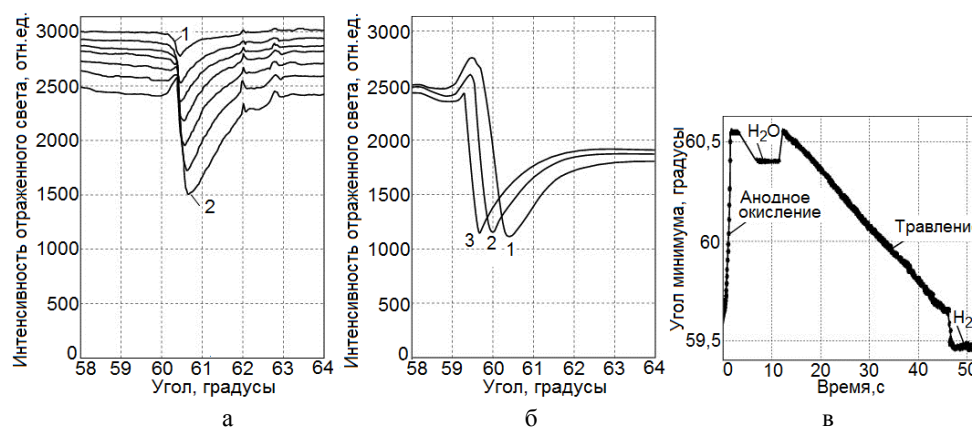


РИС. 4. а – изменение формы кривой отражения в процессе анодного окисления пленки алюминия на стекле при изготовлении структуры пористый Al_2O_3 -Al; б – изменение кривой отражения в процессе травления; в – сенсограмма изготовления ВСМП

Из рисунка видно, что по мере растворивания пористого анодного оксида (увеличения его пористости с одновременным уменьшением толщины пористого слоя и барьерного слоя) происходит сдвиг угла волноводного минимума в сторону меньших углов в силу уменьшения оптического пути света в волноводном слое. Сенсограмма формирования ВСМП показана на рис. 4, в.

На рис. 5 показаны результаты исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образца, сформированного при напряжении 40 В (рис. 5, а) и того же образца, растворенного а течение 30 минут в 5 % водном растворе ортофосфорной кислоты при 18 °С и постоянном перемешивании (рис. 5, б).

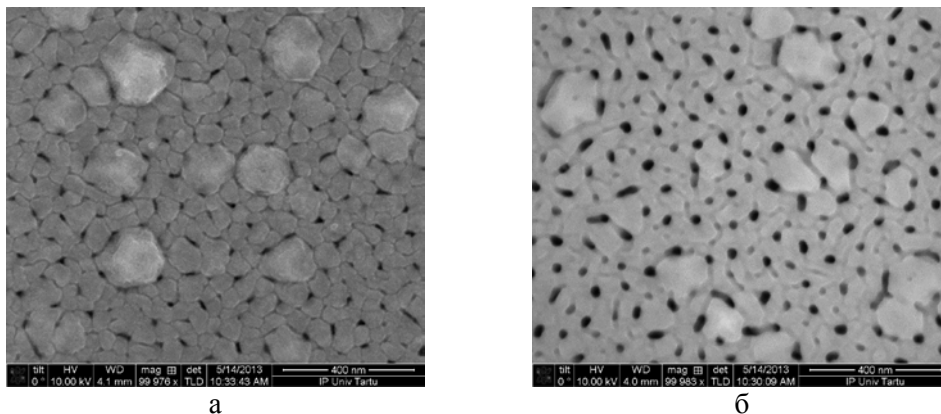


РИС. 5. СЭМ снимки поверхности образца: а – после анодного окисления; б – после растравливания пор

СЭМ снимок поверхности ВСМП (рис. 5, б) показывает высокую пористость образца, наличие сквозных пор, канавок по границам зерен алюминия, а также присутствие некоторого числа зерен алюминия, выступающих над поверхностью. Эти результаты находятся в согласии с данными других исследователей [8, 9] и отражают влияние исходной структуры пленок алюминия на структуру ПАОА.

Проведение биосенсорных исследований на ВСМП с наноструктурированными покрытиями из ПАОА.

ВСМП Al–ПАОА–Au были использованы при исследовании новых рекомбинантных иммунореагентов, разработанных для биосенсорной иммунодиагностики в Институте молекулярной биологии и генетики НАНУ, в частности, рекомбинантного аналога поверхностного белка *Staphylococcus aureus* (белок SPA) в составе гибридного белка SPA-Cys, полученного присоединением к С-концу последовательности SPA (His)₆ афинной метки и дополнительного остатка цистеина.

Для эффективной иммобилизации SPA наноструктурированная поверхность ПАОА покрывалась слоем золота толщиной около 10 нанометров путем термического напыления в вакуумной камере. ВСМП формировали анодным окислением пленки алюминия толщиной 270 нм в 3 % щавелевой кислоте при напряжении 30 В с расширением пор травлением в 5 % ортофосфорной кислоте и последующим вакуумным осаждением золота. Фотографии СЭМ образцов ПАОА–Au показаны на рис. 6 а, б. Представленные данные показывают, что поры ПАОА располагаются параллельно, перпендикулярно к поверхности, барьерный слой оксида алюминия при данных режимах изготовления сохраняется. Упорядоченности в расположении пор, полученных на поликристаллической пленке алюминия, не наблюдается. Пленка золота, отслоившаяся от поверхности ПАОА при получении скола, является перфорированной в местах расположения пор.

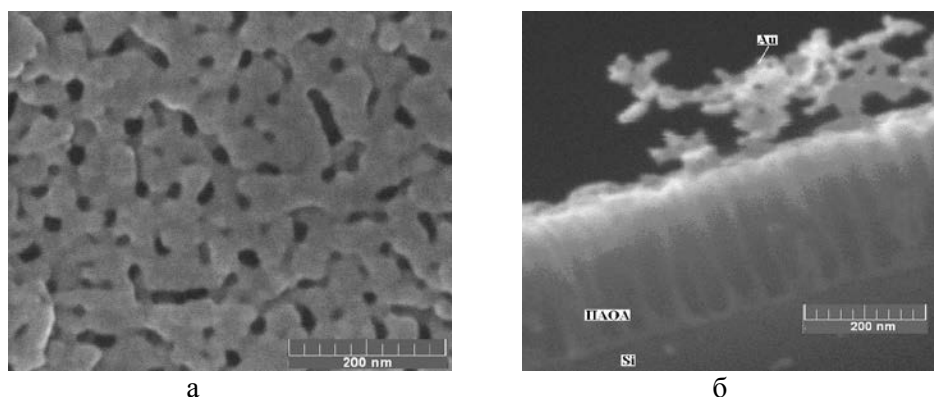


РИС. 6. СЭМ снимки образца ПАОА со слоем золота 12 нм: а – поверхность образца; б – торец образца, полученный раскалыванием

Проведение иммунохимических исследований показало, что SPA-Cys эффективно иммобилизуется на золотой сенсорной поверхности и на наноструктурированной поверхности ПАОА с тонким слоем золота, сохраняя при этом связывательные свойства по отношению к иммуноглобулину человека (рис. 7) [10].

Полученные данные показывают, что чувствительность данного иммуносенсора на ВСМП не ниже получаемой методом ППР [7].

Для повышения чувствительности биосенсоров на ПАОА необходима оптимизация геометрии пористого слоя, которая может быть достигнута вариацией толщины и размера пор ПАОА, а также специальная разработка методик предварительной подготовки поверхности сенсорного покрытия и проведения для конкретных видов биосенсорных анализов [11].

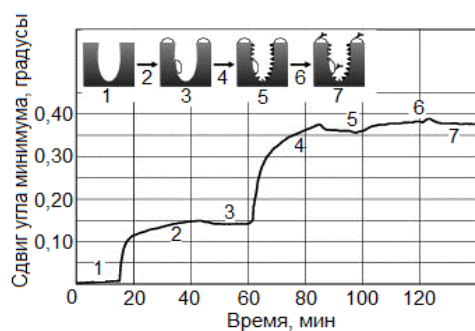


РИС. 7. Сенсограмма иммунохимической реакции SPA – IgG на Al – ПАОА – Au; 1 – PBS, 2 – 1 мкМ белка SPA-Cys, 3 – промывка PBS, 4 – 0,5 мг/мл белка Milk для заполнения свободной поверхности, 5 – промывка PBS, 6 – 20 мкг/мл IgG hum, 7 – промывка PBS

Выводы. Представленная тонкопленочная технология, включающая процессы магнетронного осаждения пленок ниобия и алюминия, частичного одно-

стадийного анодного окисления пленки алюминия с последующим расширением пор путем химического травления позволяет реализовать волноводные сенсоры с металлическим подслоем нанопористый ПАОА – алюминий для практических применений в биосенсорике. Положительной особенностью технологии является контроль оптических характеристик изготавливаемых ВСМП непосредственно в процессе анодного окисления и травления.

Реализация волноводных сенсоров с металлическим подслоем нанопористый ПАОА – алюминий показала, что они могут быть альтернативой ППР сенсорам на пленках золота.

Наноструктурированные покрытия из пористых анодных оксидов, изготовленные по данной технологии, могут быть использованы для повышения чувствительности уже существующих, а также создания совершенно новых видов сенсоров для функционирования в газовых, водных и биологических средах.

Работа проведена в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 гг.

1. Yamaguchi A., Hotta K., Teramae N. Optical Waveguide Sensor Based on a Porous Anodic Alumina/Aluminum Multilayer Film // *Anal. Chem.* – 2009. – N 81. – P. 105–111.
2. Войтович И.Д., Лебедева Т.С., Шпилевой П.Б. и др. Оптические биосенсоры на многослойных тонкопленочных структурах // *Электроника и связь*. – 2010. – № 2. – С. 174–179.
3. Войтович И.Д., Лебедева Т.С., Шпилевой П.Б. и др. Покрытия из нанопористого анодного оксида алюминия для сенсорных применений // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 169–180.
4. Беднов М.В., Лебедева Т.С., Шпильовий П.Б. Моделювання оптичних сенсорів з наноструктурованими покриттями // *Комп'ютерні засоби, мережі та системи*. – 2014. – № 13. – С. 23–32.
5. Biednov M., Lebyedyeva T., Shpylovyu P. Gold and Aluminum based surface Plasmon resonance biosensors: sensitivity enhancement // <http://spie.org/optics-optoelectronics.xml>
6. Lebyedyeva T.S., Shpylovyu P.B. et al. Modelling and Data Processing for Thin-Film Optical Sensors // *Proc. of 6-th IEEE Intern. Conf. on Intelligent Data Acquisition and Advance Computing System: Technology and Application*. – Praga, 2011. – Vol. 1. – P. 119 – 124.
7. Огороднійчук Ю.О., Лебедева Т.С., Шпильовий П.Б. та ін. Оптичний імунний біосенсор «Plasmonotest» для визначення Salmonella typhimurium // *Сенсорна електроніка і мікро-системні технології*. – 2013. – № 1. – С. 106–113.
8. Es-Souni M., Habouti S. Ordered nanomaterial thin films via supported anodized alumina templates // *Front. Mater.* – 2014. – 1. – P. 1–9.
9. Feil A.F., da Costa M.V. et al. The influence of aluminum grain size on alumina nanoporous structure // *Jour. Appl. Phys.* – 2010. – N 107. – P. 026103-1 – 026103-3.
10. Voitovich I.D., Lebyedyeva T.S., Rachkov O.E. et al. Anodic Alumina-Based Nanoporous Coatings for Sensory Applications // *Springer Proc. In Phys.* 167. Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Selected Proc. Of the Second FP& Conf. And the Third Int. Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations, Aug. 23-30. – 2014. – Yaremche-Lviv, Ukraine. – P. 423–431.
11. Kumeria T., Santos A., Losic D. Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications // *Sensors*. – 2014. – V. 14, N 7. – P. 11878–11918.

Получено 17.09.2015