

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**Г. В. Дорожинська, В. П. Маслов, М. О. Маркін**

# **ІНФОРМАЦІЙНІ, ІНТЕЛЕКТУАЛЬНІ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра за освітньою  
програмою «Інформаційні вимірювальні технології екологічної безпеки»  
спеціальності 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2019

Рецензенти: *Котовський Віталій Йосипович, д-р техн. наук, проф.*  
*Прокопенко Ігор Васильович, д-р ф.-м. наук, проф.*

Відповідальний редактор *Тимчик Г. С., д-р техн. наук, проф.*

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 3 від 28.11.2019 р.)  
за поданням Вченої ради приладобудівного факультету (протокол № 10/19 від 25.11.2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Дорожинська Ганна Василівна, аспірант*  
*Маслов Володимир Петрович, д-р техн. наук, проф.*  
*Маркін Максим Олександрович, к-т техн. наук, доцент*

# ІНФОРМАЦІЙНІ, ІНТЕЛЕКТУАЛЬНІ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Інформаційні, інтелектуальні та нанотехнології: лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка», освітньої програми «Інформаційні вимірювальні технології екологічної безпеки» / Г. В. Дорожинська, В. П. Маслов, М. О. Маркін; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,88 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 72 с.

Навчальний посібник призначено для студентів, які навчаються за спеціальністю 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка. У навчальному посібнику наведено мету і завдання лабораторних практикумів, теоретичні відомості до кожного практикуму. Розглянуто організаційні питання роботи над дослідженнями, послідовність та методику виконання, наведено вимоги щодо оформлення та процесу захисту виконаних робіт. Посібник буде цікавим для працівників приладобудівної галузі та контрольовано-вимірювальних лабораторій.

© Г. В. Дорожинська, В. П. Маслов, М. О. Маркін, 2019  
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	5
Лабораторна робота №1: Термічне випаровування у вакуумі як технологія отримання наноструктур .....	7
Теоретичні відомості .....	7
Завдання на лабораторну роботу .....	14
Порядок виконання роботи .....	15
Звіт по лабораторній роботі .....	15
Контрольні запитання .....	15
Лабораторна робота №2: Методи атомно-силової мікроскопії для дослідження наноструктурованих поверхонь .....	16
Теоретичні відомості .....	16
Завдання на лабораторну роботу .....	26
Порядок виконання роботи .....	26
Звіт по лабораторній роботі .....	28
Контрольні запитання .....	28
Лабораторна робота №3: Принцип роботи та метрологічне забезпечення приладу «Плазмон» .....	29
Теоретичні відомості .....	29
Завдання на лабораторну роботу .....	40
Порядок виконання роботи .....	40
Звіт по лабораторній роботі .....	42
Контрольні запитання .....	42
Лабораторна робота №4: Контроль наявності летючих компонентів в повітрі робочих приміщень .....	43
Теоретичні відомості .....	43
Завдання на лабораторну роботу .....	46
Порядок виконання роботи .....	46
Звіт по лабораторній роботі .....	47
Контрольні запитання .....	47
Лабораторна робота №5: Визначення оптичного показника заломлення соняшникової олії .....	48
Теоретичні відомості .....	48
Завдання на лабораторну роботу .....	49

Порядок виконання роботи .....	49
Звіт по лабораторній роботі .....	50
Контрольні запитання.....	50
Лабораторна робота №6: Визначення відгуку сенсора ППР-приладу на насичені пари метанолу та ацетону для плівок політетрафторетилену .....	51
Теоретичні відомості .....	51
Завдання на лабораторну роботу.....	53
Порядок виконання роботи .....	53
Звіт по лабораторній роботі .....	54
Контрольні запитання.....	54
Лабораторна робота №7: Оцінка невизначеності за характеристиками поверхневого плазмонного резонансу для досліджуваної речовини .....	55
Теоретичні відомості .....	55
Завдання на лабораторну роботу.....	58
Порядок виконання роботи .....	58
Звіт по лабораторній роботі .....	60
Контрольні запитання.....	60
Лабораторна робота №8: Моделювання характеристики відбиття при поверхневому плазмонному резонансі .....	61
Теоретичні відомості .....	61
Завдання на лабораторну роботу.....	63
Порядок виконання роботи .....	63
Звіт по лабораторній роботі .....	64
Контрольні запитання.....	64
Література .....	65
Додаток А. Обробка результатів вимірювання.....	69
Додаток Б. Алгоритм для знаходження мінімуму характеристики відбиття .	71

## ПЕРЕДМОВА

Нанотехнології є однією із провідних сфер новітніх технологій, які охоплюють область фундаментальної і прикладної науки, в якій вивчаються закономірності фізичних і хімічних систем порядку декількох нанометрів або часток нанометра (1 нанометр дорівнює  $10^{-9}$  метра). Для порівняння подвійна спіраль ДНК має діаметр близько 2 нм. Одним з найважливіших напрямків нанотехнологій є розробка матеріалів нанометрових розмірів, приладів та інших механічних і немеханічних пристроїв, у яких застосовуються наноструктури. На даний час розроблено низку наноматеріалів, до яких входять: вуглецеві нанотрубки, фулерени, графен, нанокристали і т. д.

Для отримання двовимірних наноматеріалів (наношарових, в тому числі багат шарових, покриттів) застосовують удосконалені плівкові технології осадження покриттів. Існують різноманітні методи осадження тонких плівок. Найчастіше використовують методи вакуумної технології, які займають особливе місце серед відомих способів поверхневої обробки. Їх широке впровадження в різні технологічні процеси обумовлене високою продуктивністю, екологічною чистотою, можливістю отримання покриттів практично з будь-якого матеріалу. Застосування вакуумних іонно-плазмових методів дозволяє отримувати багатокомпонентні, наноструктуровані покриття та матеріали, 3-D структури і наносистеми та ін. Метод вакуумного розпилення матеріалів включає термічне випаровування у вакуумі та йонне розпилення.

Одним з методів, які використовуються для вивчення нанооб'єктів, є скануюча зондова мікроскопія. У наш час практично жодне дослідження в області фізики поверхні і тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів скануючої зондової мікроскопії. За допомогою сканувального зондового мікроскопа з нанорозмірним вістряем (зондом) можна не лише побачити окремі атоми, але також вибірково впливати на них, зокрема, переміщати атоми поверхнею. Найбільш відомими із зондових приладів є атомно-силовий мікроскоп і скануючий тунельний мікроскоп.

Останнім часом успішно розвиваються сенсори на різних фізичних принципах, в тому числі - оптичні сенсори з використанням наноструктур. Одним із шляхів збільшення чутливості сенсорів є застосування нанопористих матеріалів для покриттів, що контактують з досліджуваною середовищем. Високорозвинена поверхню пор забезпечує велику площу взаємодії рецептора і досліджуваної речовини, що дає можливість збільшення чутливості сенсорів. Унікальна структура вертикальних

упорядкованих нанорозмірних пор і формованих в них нанопроволок і наноточок може також служити базою для розвитку покоління наносенсорів.

Одними з найбільш чутливих сучасних оптичних сенсорів є прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу, що отримують все більше поширення в силу своєї високої чутливості. Серед комерційних сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу найбільш широкого поширення набули сенсори, що визначають кутовий зсув мінімуму відображення р-поляризованого світла при найменшій зміні показника заломлення або товщини аналітичного шару на підкладці. Дослідження та розробка приладів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу виконуються як за межами, так і в Україні. В Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України експериментальні дослідження прикладних аспектів побудови сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу були розпочаті на початку 90-х років. Прилад, створений у процесі роботи, було покладено в основу модельного ряду приладів «Плазмон». Основною його частиною є сенсор з наночастиною металу, в якому виникають поверхневі плаزمони, який уможливорює реєстрування змін у досліджуваній речовині за рахунок зняття основних оптичних параметрів. До найбільш істотних переваг сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу у порівнянні з традиційно використовуваними в даний момент методиками (наприклад, імуноферментний аналіз чи афінна хроматографія) варто віднести: можливість вивчення процесів молекулярної взаємодії в мікронних шарах у реальному масштабі часу; малий об'єм проби досліджуваної речовини (менше 10 мкл); відсутність потреби у маркерах та флуоресцентних мітках для досліджуваної речовини, що обумовило широке використання цього приладу в світі. У посібнику наведені технічні характеристики розроблених в Україні сенсорних приладів на явищі поверхневого плазмонного резонансу та показані напрямки їх застосування.

Посібник присвячений технологіям дослідження, отримання наноструктурованих поверхонь, в т. ч. тих, які використовуються у сенсорах на основі явища поверхневого плазмонного резонансу, а також дослідженню характеристик приладів на основі даного явища «Плазмон», моделювання його вихідних характеристик та застосування на практиці.

Лабораторний практикум навчального посібника виконується на базі обладнання та лабораторій Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України.

## Лабораторна робота №1:

### Термічне випаровування у вакуумі як технологія отримання наноструктур

**Мета роботи:** вивчення технологічних методів, конструкції та принципу роботи установок для отримання тонких плівок.

**Обладнання:** ВУП-5, аналітичні ваги, метал, скляні підкладки.

### Теоретичні відомості

Одним з найважливіших напрямків нанотехнологій є розробка економічних методів виготовлення наноструктур в промислових масштабах. Для багатьох груп наноматеріалів подібні методи вже існують і застосовуються у виробництві. Для отримання двовимірних наноматеріалів (наношарових, в тому числі багат шарових, покриттів) застосовують удосконалені плівкові технології осадження покриттів.

Останнім часом успішно розвиваються сенсори на різних фізичних принципах, в тому числі - оптичні сенсори. Одним із шляхів збільшення чутливості сенсорів є застосування нанопористих матеріалів для покриттів, що контактують з досліджуваною середовищем. Високорозвинена поверхня пор забезпечує велику площу взаємодії рецептора і досліджуваної речовини, що дає можливість збільшення чутливості сенсорів. Унікальна структура вертикальних упорядкованих нанорозмірних пор і формованих в них нанопроволок і наноточок може також служити базою для розвитку нового покоління сенсорів [1].

Одними з найбільш чутливих сучасних оптичних сенсорів є прилади на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР), що отримують все більше поширення в силу своєї високої чутливості [2]. Серед комерційних сенсорів на основі ППР найбільш широкого поширення набули сенсори, що визначають кутівий зсув мінімуму відображення р-поляризованого світла при найменшій зміні показника заломлення або товщини аналітичного шару на підкладці. Підкладка для сенсора на основі ППР представляє собою скляну пластинку, на якій міститься шар металу (зазвичай золота товщиною близько 50 нм) [3]. Залежно від модифікації приладів серії «Плазмон» використовуються пластинки розмірами 20x20 мм, 20x28 мм з напиленими на їх поверхню наношару хрому товщиною 5 нм і золота товщиною 45 нм. Для отримання наношару на такій скляній пластинці необхідно застосовувати методи вакуумного напилення.

Велику цікавість для рефрактометричних досліджень викликають плівки, осаджені методом термічного напилення у вакуумі під кутом 75°, так як вони мають максимальну пористість та розширюють область сенсорного

застосування. Авторами роботи [4] було проведено комплекс експериментів, який включав технологію нанесення, вивчення топології структури та впливу цього шару на характеристики ППР. За допомогою вакуумного термічного нанесення під кутом 75 градусів між напрямом на випаровувач та нормаллю до підкладки було проведено осадження поруватих  $\text{SiO}_x$  плівок на стандартні діелектричні підкладки з нанесеним шаром золота.

На рис. 1.1 показана мікрофотографія перерізу плівки  $\text{SiO}_x$ , осадженої під кутом 75°. Структура плівок не змінювалась внаслідок високотемпературного відпалу у вакуумі чи в атмосфері інертного газу. Подібна структура може спостерігатись для плівок багатьох речовин, скісно осаджених у вакуумі.

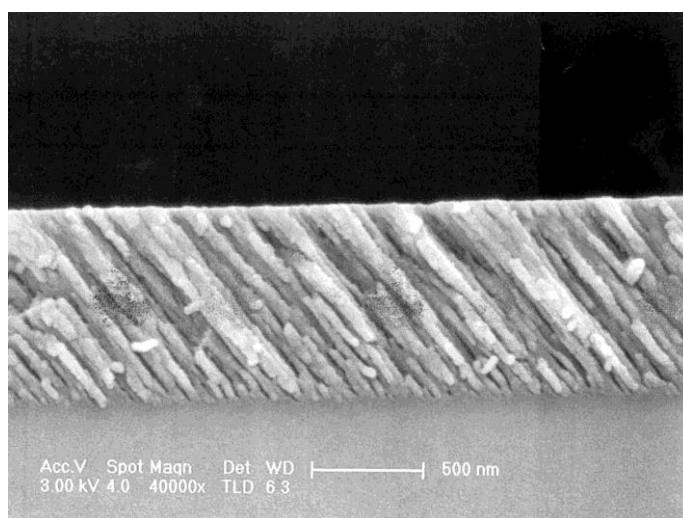


Рис. 1.1. Мікрофотографія структури поруватої плівки  $\text{SiO}_x$ , осадженої під кутом 75° [4]

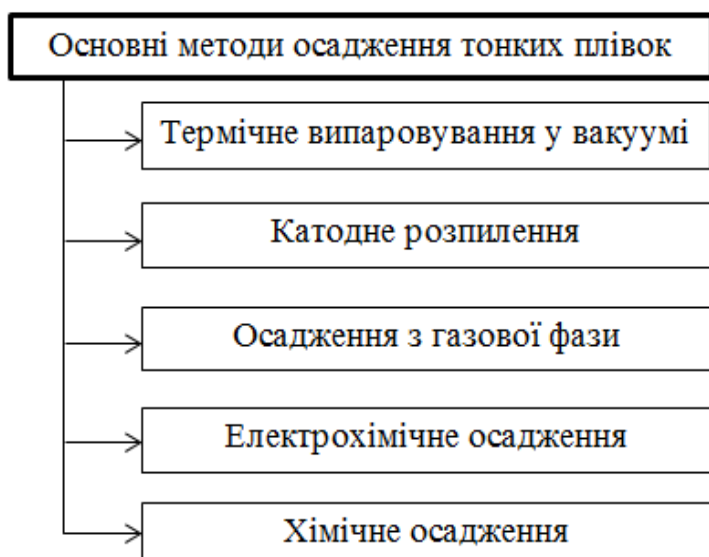


Рис. 1.2. Основні методи отримання плівок

Змінюючи кут осадження, можна змінювати як структуру, так і склад додатково нанесеного тонкого шару.

Існують різноманітні методи осадження тонких плівок (рис. 1.2). Інтенсивні дослідження проводяться в галузі модифікації поверхневих шарів пучками заряджених частинок або потоками плазми.

Методи вакуумної технології займають особливе



місце серед відомих способів поверхневої обробки. Їх широке впровадження в різні технологічні процеси обумовлене високою продуктивністю, екологічною чистотою, можливістю отримання покриттів практично з будь-якого матеріалу. Застосування вакуумних іонно-плазмових методів дозволяє: формувати поверхневі шари з тугоплавких нітридів, карбідів та інших металоподібних сполук; поєднувати технологічні і експлуатаційні властивості металевої основи з високою корозійною стійкістю і зносостійкістю поверхні; отримувати багатокомпонентні, наноструктуровані покриття та матеріали на основі інтерметалевих з'єднань, 3-D структур і наносистем та ін.

Метод *вакуумного розпилення матеріалів* на сьогоднішній час широко використовують: це й термічне випаровування у вакуумі і йонне розпилення. Такі операції можна здійснювати на вакуумних універсальних постах.

Для *йонного розпилення* застосовуються магнетронні системи, які містять в прикатодній області електричне і кільцеподібне магнітне поля, спрямовані перпендикулярно одне до одного. Магнетронне розпилення - технологія нанесення тонких плівок товщиною від десятків нанометрів до декількох мікрон на підкладку за допомогою катодного розпилення мішені в плазмі магнетронного розряду – діодного розряду в схрещених полях (область простору в розрядному об'ємі, де електричне та магнітне поля ортогональні один одному  $B \perp E$ ). При магнетронному розпиленні іони, які бомбардують поверхню катода (мішені), розпилюють її, а речовина мішені, осідаючи на підкладку, може формувати щільну плівку. Основними елементами магнетронних розпилювальних систем (МРС) є катод-мішень, анод і магнітна система. МРС, в залежності від форми катода, поділяються на системи з циліндричним катодом, з плоским катодом (рис.1.3) або з кільцевим катодом S-типу.

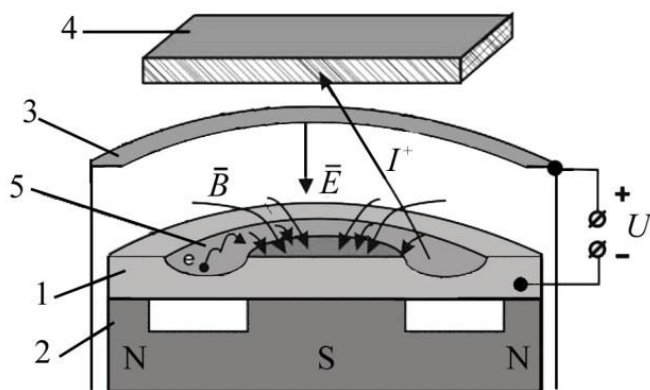


Рис. 1.3. Схема магнетронної розпилювальної системи з плоским катодом: 1 – катод-мішень; 2 – магнітна система; 3 – анод; 4 – підкладка; 5 – зона розпилення.

Якщо між анодом (3) і катодом (1) діє постійна напруга, то в області між ними виникає неоднорідне електричне поле  $\vec{E}$ , яке збуджує тліючий розряд у середовищі робочого газу (зазвичай, чистого Ar). Іони, що утворилися, бомбардують катод, що призводить до двох основних ефектів: емісії електронів і розпилення поверхні катода-мішені. Емітовані з катода під дією іонного бомбардування електрони прискорюються електричним полем  $\vec{E}$  і починають рухатися у напрямі до аноду. При наявності магнітного поля на заряджену частку з зарядом  $q$ , що рухається зі швидкістю  $\vec{v}$ , діє сила Лоренца, яка змінює напрям руху електронів. При цьому електрони починають рухатися по складним циклоїдальним траєкторіям біля поверхні катода-мішені. Таким чином електрони потрапляють у пастку, що створюється дією двох складових сили Лоренца  $\vec{F}$ , обумовлених з одного боку електричним, а з іншого – магнітним полем. В наслідок цього електрони при своєму русі здійснюють по декілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу до тих пір, доки не анігілюють з іонами плазми. Такий циклоїдальний рух електронів суттєво збільшує ефективність процесу іонізації, причому максимальна густина плазми стає сконцентрованою біля поверхні катода-мішені в області між полюсами магнітного поля. Це обумовлює збільшення інтенсивності іонного бомбардування поверхні мішені і значне зростання швидкості розпилення, та, як наслідок, швидкості осаджування атомів на поверхні підкладки (4). У результаті цього на поверхні катода утворюється канавка (5) (ерозія поверхні).

Суть *термічного вакуумного розпилення* полягає в тому, що на поверхню зразка наноситься тонкий шар речовини. Установка за допомогою механічного та дифузійного насосів створює робочий вакуум (до  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па) під скляним ковпаком (рис. 1.4). За цих умов середня довжина вільного пробігу молекул випаровуваної речовини перевищує діаметр ковпака, тому атоми матеріалу рухаються в усіх напрямках від джерела прямолінійно і конденсуються на всіх поверхнях, які мають більш низьку температуру включаючи підшарок.

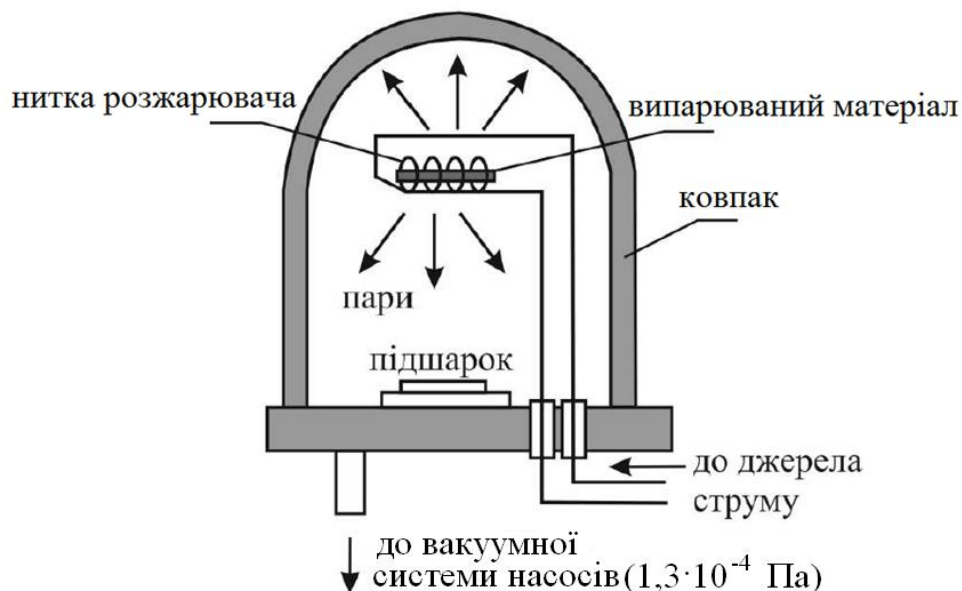


Рис. 1.4. Схема вакуумного напылення

Для розпилення металів використовуються спеціальні вольфрамові або танталові випарники в формі човників, дротяних кошиків, спіральок, розташовані на відстані від випарника. Товщина випаруваної речовини на зразку залежить від відстані, часу випаровування і від орієнтації поверхні

зразка щодо випарника. Властивості тонких плівок суттєво залежать від параметрів процесу осадження: швидкості осадження, залишкового вакууму, температури і т. п.

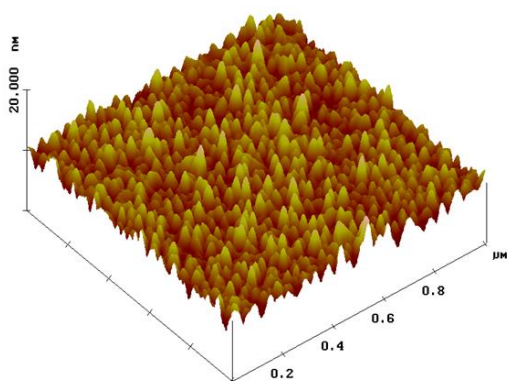


Рис. 1.5. Зображення мікрорельєфу поверхні золотої плівки, отримане за допомогою атомно-силової мікроскопії

Плівки золота для чутливих елементів приладів на основі явища ППР (рис. 1.5), товщиною 40-50 нм, також наносять методом термічного випаровування у вакуумі без підігріву підкладки і швидкості напылення 40-50 Å / с. Під час напылення товщина плівок може контролюватись кварцовим вимірником, який необхідно градувати. Кращим методом для визначення топології та товщини поверхні,

напыленої термічним випаровуванням у вакуумі, є метод атомно-силової мікроскопії (рис. 1.5), що має високу точність визначення мікронерівностей поверхні (до одиниць ангстремів) та відноситься до неруйнуючих методів дослідження. Термічне випаровування у вакуумі можна здійснювати на вакуумному універсальному пості (ВУП).

## Вакуумний універсальний пост ВУП-5



Рис. 1.6. ВУП-5

*Вакуумний універсальний пост ВУП-5* (рис. 1.6) призначений для термічного отримання плівок з різних матеріалів з високою продуктивністю у вакуумному середовищі, а також для підготовки об'єктів, досліджуваних за допомогою електронного мікроскопа або інших аналітичних приладів. Прилад може бути застосований для досліджень в області фізики, геології, мінералогії, біології, медицини, металургії та інших галузях науки і техніки. Основна перевага приладу – його універсальність. На одній і тій самій установці можна отримати

однорідні шари металів і сплавів, здійснити нахилання на поверхню будь-яких зразків, здійснити їх очищення і т. д.

Установка складається з чотирьох блоків (рис.1.7):

1) Основний блок, виконаний в металевому корпусі, який встановлений на підлозі, на верхній панелі блоку встановлений вакуумний ковпак; усередині блоку розташовується дифузійний насос і змонтовані знімні блоки з джерелом живлення і електронними платами. Для охолодження дифузійного насоса в установці передбачений водяний контур охолодження.

2) Блок управління з пультом дистанційного керування. Містить кнопки включення живлення і запуску форвакуумного механічного насоса.

3) Вакуумметр іонізаційно-термопарний (ВІТ-2): прилад встановлений на верхній панелі блоку управління і служить для контролю ступеня вакууму в системі в процесі роботи установки.

4) Форвакуумний насос виконаний в закритому металевому корпусі. Прилад встановлений за основним блоком на підлозі. Забезпечує попереднє відкачування повітря з вакуумної системи.

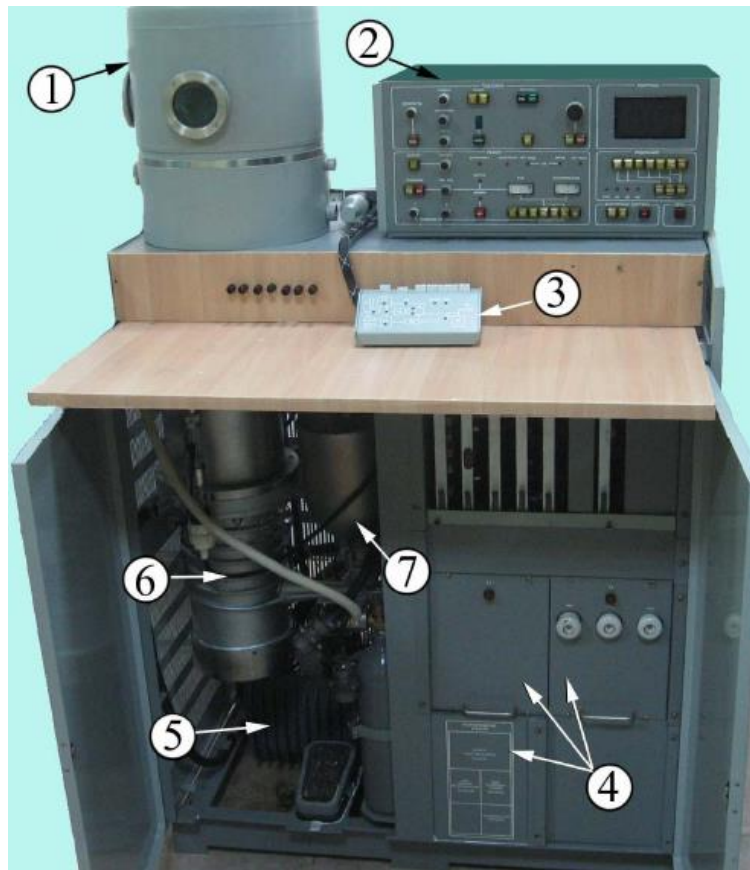


Рис. 1.7. Зовнішній вигляд вакуумного універсального поста ВУП-5: 1 – робочий об’єм; 2 – блок керування та контролю; 3 – пульт дистанційного керування; 4 – блоки живлення; 5 – форвакуумний насос; 6 – високовакуумний насос; 7 – форвакуумний балон

***Комплектація ВУП-5:***

- пристрій для термічного розпилення з резистивних випарників;
- пристрій для розпилення і покриття об’єктів вуглецевої плівкою (випаровування вугілля);
- електронний випарник для випаровування сипучих речовин з тиглів і для випаровування великої кількості речовини;
- пристрій для іонної обробки об’єктів і двосторонньої полірування (пристрій для іонного травлення);
- пристрій для нагріву столика об’єктів;
- пристрій для повороту і нахилу об’єктів;
- пристрій для приварки катодів електронних гармат електронних мікроскопів;
- автоматична система напуску газу;
- дозуючий пристрій;
- система захисних екранів;

- датчик індикатора товщини;
- система інтерференційного лазерного контролю товщини напилених плівок;
- пристрій для осадження плівок;
- дозатор випаруваних порошкоподібних проб, для реалізації методу дискретного випаровування з метою отримання плівок складних речовин, відповідних за хімічним складом вихідним масивним матеріалами (сплавів, сполук), а також для довантаження випарника без розвакуування камери.

У цих приладах передбачені столики для нахилу і обертання зразків і пристрій для вимірювання товщини напилення плівок. В умовах високого вакууму випаровування речовин ведеться шляхом їх нагрівання при пропущенні струму через вугільні електроди, коли в місці їхнього зіткнення внаслідок високого опору виникає локальний перегрів (вольтова дуга).

#### ***Технічні характеристики ВУП-5:***

- залишковий тиск у високовакуумному об'ємі (об'єм, що відкачується дифузійним насосом) при охолодженні азотом  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па;
- залишковий тиск у високовакуумному об'ємі при охолодженні пастки водою  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па;
- струм розжарення випарників -  $(200 + 5)$  А;
- температура столика для нагріву об'єктів -  $1100^{\circ}\text{C}$ ;
- температура столика для охолодження об'єктів – мінус  $160^{\circ}\text{C}$  .
- напруга на виході високовольтного випрямляча -  $(7 \pm 0,3)$  кВ;
- максимальний струм тліючого розряду  $47 \pm$  мА;
- температура в районі підкладки пристрою для осадження плівок (час нагрівання не більше 30 хв.) -  $300^{\circ}\text{C}$  .;
- час зміни підкладок не більше 7 с., швидкість обертання підкладок не менше  $0,5 \text{ с}^{-1}$ .
- Прилад повинен експлуатуватись при температурі навколишнього середовища від  $15$  до  $25^{\circ}\text{C}$  і відносній вологості не більше 80%. Живлення приладу забезпечується від трьохфазної мережі змінного струму напругою 220/380 В, частотою 50 Гц.

#### **Завдання на лабораторну роботу**

1. Вивчити теоретичні і експериментальні основи роботи вакуумного універсального поста.
2. Ознайомитись із принципом роботи ВУП-5.

3. Провести технологічні операції по виготовленню тонких плівок за допомогою вакуумного універсального поста.
4. Оформити звіт про лабораторну роботу.

### **Порядок виконання роботи**

1. Вивчити будову і принцип роботи установки ВУП-5.
2. Освоїти порядок виконання технологічних операцій по виготовленню тонких плівок на установці ВУП-5.
3. Розрахувати товщину отриманої металевої плівки ваговим методом.
4. У випадку розпилення певної маси речовини, розрахунок виконується за формулою:

$$T = \frac{M \sin \theta}{4\pi\rho R^2},$$

де  $M$  – загальна маса випаровуваного матеріалу;

$\rho$  – питома вага;

$\theta$  – кут нахилу напиленої поверхні до випарника;

$R$  – відстань від випарника до напиленої поверхні;

$T$  – товщина напиленого шару.

Питома вага для Au –  $19,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

### **Звіт по лабораторній роботі**

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Результати вимірювань.

### **Контрольні запитання**

1. Будова та принцип роботи установки ВУП-5.
2. Яке призначення вакууму в установках для осадження покриттів термічним випаровуванням?
3. Наведіть приклади використання тонких металевих плівок.
4. Охарактеризуйте метод термічного випаровування у вакуумі з метою отримання наночарів.
5. Назвіть методи отримання тонких плівок.

## **Лабораторна робота №2: Методи атомно-силової мікроскопії для дослідження наноструктурованих поверхонь**

**Мета роботи:** вивчення теоретичних основ досліджень поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії, ознайомлення з принципами роботи і конструкцією атомно-силового мікроскопа (АСМ), проведення вимірювання топографії наноструктурованих поверхонь.

**Обладнання:** серійний атомно-силовий мікроскоп (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000 фірми Digital Instruments, програмне забезпечення для обробки результатів вимірювань.

### **Теоретичні відомості**

З кінця ХХ ст. інтенсивно розвиваються нові напрямки в електроніці та нанооптиці, пов'язані з вивченням і застосуванням поверхневих електромагнітних хвиль, які поширюються вздовж розділу середовищ металу і діелектрика. Ці хвилі називаються поверхневими оптичними хвилями або поверхневими плазмонами. Багато наноструктур виявляють дуже складні і цікаві оптичні властивості. Одним з найбільш цікавих явищ, що зустрічається в металевих структурах є поверхневий плазмонний резонанс, який виникає внаслідок колективних коливань електронів провідності. Основною перевагою поверхневого плазмонного резонансу є можливість спостереження змін, які відбуваються біля поверхні чутливого елемента. Таким чином, будь-яке фізичне явище на поверхні може бути використано для отримання відгуку. Прилади, на основі явища ППР (ППР-прилади) переважно побудовані на хімічних та біологічних сенсорах, які складаються з чутливого елемента, що містить тонку металеву плівку, та фізичного перетворювача.

Важливим фактором для отримання відгуку ППР-приладів є вплив рельєфу поверхні металевої плівки на поглинання енергії світла внаслідок наявності сильного електричного поля саме на її поверхні. Тому поверхнева шорсткість металу суттєво впливає на розповсюдження поверхневих плазмонів та призводить, внаслідок розсіяння енергії, до передчасного загасання плазмонів та зменшення їх фазової швидкості. Саме тому важливо проводити дослідження топології поверхні чутливих елементів, отриманих термічним осадженням у вакуумі, та з'ясувати їхній вплив на чутливість сенсорних ППР-приладів. На рис. 2.1 показані зображення топології чутливих елементів, отриманих атомно-силовою мікроскопією.



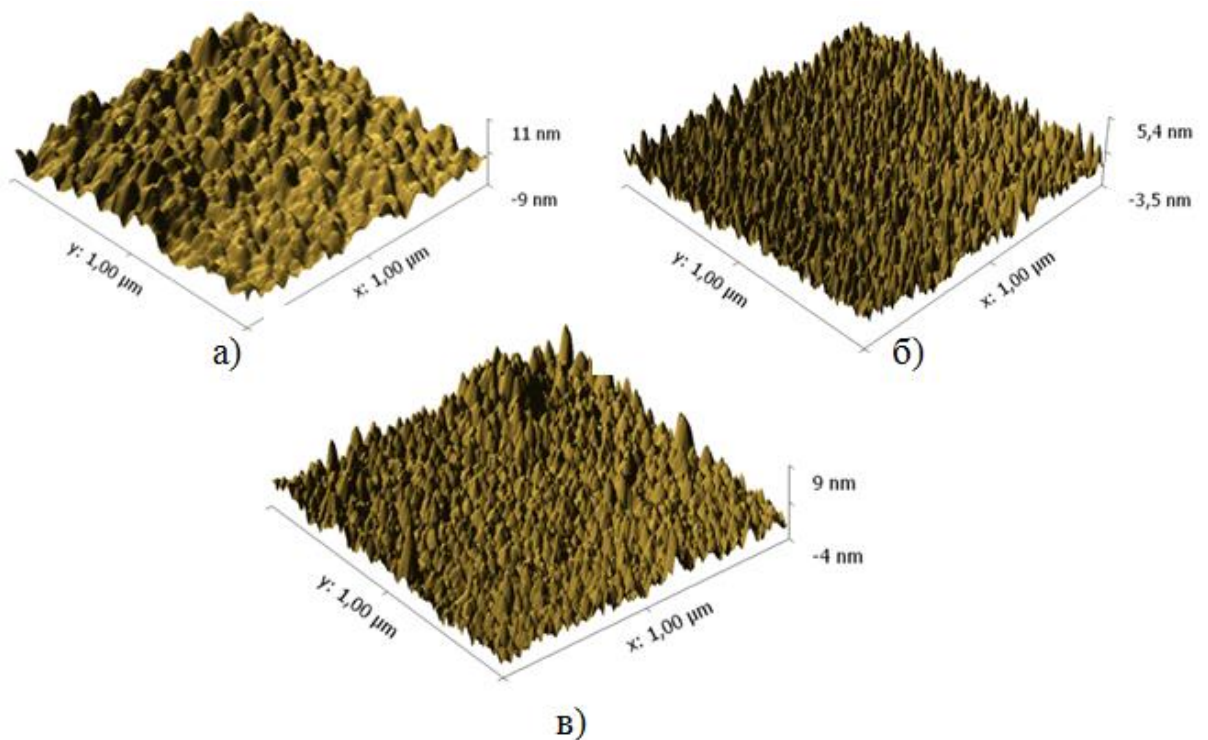


Рис. 2.1. Топологія поверхні металевого шару чутливого елемента, отримана атомно-силовою мікроскопією для технологій осадження: існуючої (а) та для кута осадження  $45^\circ$  (б) та  $70^\circ$  (в) [5]

У наш час практично жодне дослідження в області фізики поверхні і тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів скануючої зондової мікроскопії (СЗМ).

В останні два десятиліття широке застосування для дослідження нанорозмірних структур (тобто структур, геометричні розміри яких менше  $0,1 \mu\text{m}$ ) отримали скануючі мікроскопи з нанорозмірним вістряем - зондом (металевими, діелектричними, магнітними і ін.). Такі скануючі зондові мікроскопи (СЗМ) дозволяють отримувати тривимірні топографічні зображення поверхні з високою просторовою роздільною здатністю, аж до спостереження атомної структури поверхні. Найбільш відомими із зондових приладів є атомно-силовий мікроскоп (АСМ) і скануючий тунельний мікроскоп (СТМ). СТМ призначений для отримання зображення поверхні зразків, які проводять електричний струм і заснований на принципі залежності величини тунельного струму від відстані між зондом і поверхнею зразка. На відміну від СТМ, за допомогою АСМ можна досліджувати як провідні, так і непровідні поверхні. АСМ дозволяє досліджувати рельєф поверхні зразків з просторовим розділенням від десятків ангстрем аж до атомарного. Робота АСМ ґрунтується на силевій взаємодії зонда з поверхнею зразка і дозволяє отримувати зображення незалежно від фізико-хімічних

властивостей матеріалу поверхні, що особливо важливо при дослідженні напівпровідникових структур. Крім того, на відміну від всіх інших типів СЗМ, в АСМ зображення формується шляхом вимірювання виключно різниці висот на поверхні в процесі сканування її зондом. Це є суттєвою перевагою в порівнянні з традиційно використовуваними оптичними та електронними мікроскопами, в яких механізм формування контрасту може спотворювати топографічну інформацію.

Атомний силовий мікроскоп винайшли в 1986 році Герд Бінніг, Келвін Квейт і Крістоф Гербер майже одразу ж після винаходу скануючого тунельного мікроскопа. За допомогою атомно-силового мікроскопа можна одержувати зображення як фізичних, так і біологічних і хімічних об'єктів (вірусів і бактерій, атомів і молекул). Роздільна здатність таких мікроскопів сягає частки нанометрів, що дозволяє спостерігати атоми.

### ***Принцип роботи АСМ***

Фізичний принцип роботи АСМ - силова взаємодія між поверхнею зразка і спеціальним зондовим датчиком – вістря, жорстко закріпленим на кінці пружної консолі, або кантілевері (рис. 2.2). Сила, що діє на зонд із боку поверхні, призводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею.



Рис. 2.2. Схема зондового датчика

На великих відстанях між вістря і зразком домінують сили притягання, на малій відстані - сили відштовхування. Ці сили врівноважуються при відстані близько (порядку) двох ангстрем.

Залежно від використовуваної відстані «зонд-зразок» АСМ може працювати в одному з наступних режимів: контактному, напівконтактному і безконтактному (рис. 2.3). У контактному режимі кантілевер з зондом притискається до зразка і його відхилення викликано взаємним відштовхуванням атомів вістря голки і поверхні в результаті перекриття їх електронних оболонок і кулонівського відштовхування ядер. В цьому режимі вигин кантілевера з зондом на кінці безпосередньо відображає відштовхуючу силу, що і використовується для відображення рельєфу поверхні.



Рис. 2.3. Залежність сили взаємодії між вістрям зонда і поверхнею зразка від відстані

У напівконтактному режимі зонд коливається перпендикулярно поверхні на частоті власного механічного резонансу, поперемінно знаходиться в притягуючому/відштовхувальному інтервалі відстані і «відчуває» контактну відштовхуючу силу тільки протягом короткої частини періоду коливань. У безконтактному режимі зонд, який коливається, знаходиться на відстані переважної дії сил притягання. У напівконтактному і безконтактному режимах вимірюється не величина прогину кантилевера, а зміни амплітуди, частоти і фази коливань кантилевера з вістрям, які виникають через вплив сил притягання на гармонійний осцилятор, яким є кантилевер, при наближенні до поверхні зразка.

### ***Технологічні і конструктивні особливості роботи АСМ***

В якості зонда для АСМ використовують кантилевер з твердого матеріалу (нітриду кремнію, кремнію). При переміщенні зонда уздовж поверхні реєструють вигин кантилевера, що виникає під дією сил взаємодії відповідно до закону Гука. Величину вигину в загальному випадку відстежують по відхиленню лазерного променя, що відбивається від поверхні кантилевера, і потрапляє на квадрантний фотодіод (рис. 2.4). За допомогою різницевого сигналу сегментів фотодіода організовується зворотний зв'язок, що дозволяє завдяки прецизійному переміщенню сканера підтримувати необхідну відстань зонд-зразок або силу притиску зонда до поверхні зразка.

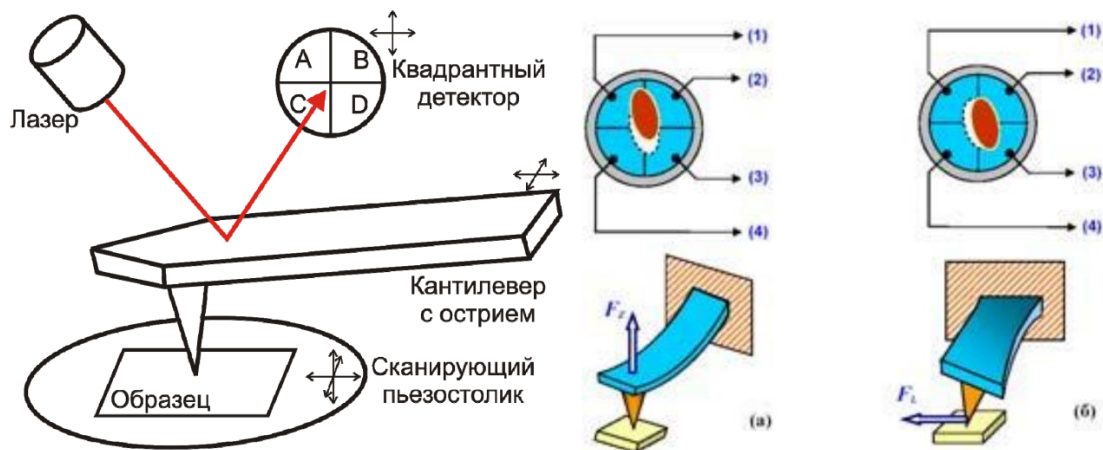


Рис. 2.4. Схема загального принципу роботи атомно-силового мікроскопа. Вплив типу деформації консолі зондового датчика із зміною положення плями засвітки на фотодіоді: а) вигин; б) крутіння [6].

Вістря зонду може кріпитися до сканера, тоді сканування проводиться зондом. В іншому випадку на сканері розміщується зразок, а зонд залишається нерухомим, такий режим називається скануванням зразком. Безпосередньо відразу після установки зразка відстань між ним і зондом досягає декількох міліметрів, а робочий діапазон застосовуваних сканерів складає сотні мікрон. Тому основне переміщення здійснюється за допомогою спеціальних важільних редукторів, крокових електро- і п'єзодвигунів, і лише переміщення поблизу поверхні – за допомогою сканера.

Для вимірювання амплітуди коливань вістря також використовують ефект зворотності п'єзоелектричного ефекту, який дозволяє як збуджувати, так і детектувати механічні коливання. При цьому може відстежуватися як добротність, так і імпеданс системи.

### ***Зонди атомно-силових мікроскопів***

Зонди-кантілевери є найважливішою складовою АСМ. Кантілевер являє собою є гнучку балку (розміром приблизно 175x40x4 мкм), на кінці якої знаходиться мікро-голка. Важливими параметрами зонда АСМ є: довжина і жорсткість кантілевера, радіус заокруглення вістря, наявність спеціального покриття (магнітного або яке проводить струм). Силу взаємодії зонда з поверхнею  $F$  можна оцінити наступним чином:  $F = k \Delta Z$ , де  $k$  - твердість кантілевера,  $\Delta Z$  – величина вигину кантілівера.

Стандартні зонди можна розділити на контактні (кантілевер, має порівнянно велику довжину (довгий зонд), має невелику жорсткість, призначений для роботи в контактному режимі) і неконтактні (кантілевер короткий, жорсткий, для роботи в напівконтактному і безконтактному

режимах). Наявність спеціального покриття дозволяє проводити вимірювання за спеціальними методиками, такими як зонд Кельвіна, розтікання опору, магнітна силова мікроскопія і отримувати інформацію про електричні і магнітні властивості досліджуваного зразка.

Якість і достовірність зображень також залежать від фізичних і хімічних властивостей зонда. Як правило, зонди виготовляються з кремнію та з консолями різної довжини і товщини для забезпечення відповідних пружних констант. Зонди з низькими значенням пружних констант консолі створюють менший тиск на поверхню і тому менше її деформують. Однак м'які зонди легше захоплюються силами поверхневого натягу присутніми на поверхні. Жорсткі зонди легше відводяться від поверхні, але мають гіршу чутливість. Вибір типу зонда, пружних констант консолі та інш. залежить від особливостей досліджуваних зразків. Крім названих вище зондів, існує значна кількість спеціалізованих зондів, які використовуються для скануючої силової мікроскопії. Це, наприклад, намагнічені зонди для магнітної силової мікроскопії (МСМ) за допомогою яких можна отримати зображення локальних магнітних доменів поверхні, зонди для електричної силової мікроскопії з певною електропровідністю, зонди для вимірювання пружних властивостей поверхонь (режим модуляції сили, ForceMode), алмазні зонди для визначення нанотвердості, зносостійкості і адгезії, термо-зонди для картографування теплопровідності, зонди на основі кремнієвих вусів для високороздільної топографії та інші. Для отримання магнітного профілю зразка використовуються голки зі спеціальним напиленням тонких плівок феромагнітних матеріалів (Fe, Ni, Co). Для робіт з виявлення окремих молекул до кінчика зонда кріплять молекулу-сенсор, наприклад для виявлення певних молекул білків, прикріплюють антитіло.

При аналізі результатів отриманих методами АСМ можуть розглядатись різні сили локального взаємодії. Тобто, при зближенні зонда і поверхні зразка будуть послідовно реєструватися електростатичні, магнітні, електродинамічні сили (рис. 2.5). Крім того, у випадку коли на поверхні є адсорбційний шар, при зближенні зонда і поверхні зразка діють сили Ван-дер-Ваальса. В подальшому при безпосередньому контакті між адсорбційними шарами і зондом виникають сили капілярної взаємодії – кантілевер притягається до поверхні, що призводить до стрибкоподібного збільшення деформації консолі. При подальшому опусканні зонда деформація консолі пропорційно збільшується. При відведенні зонда від поверхні може спостерігатися гістерезисний характер зміни сил взаємодії (особливо при вимірах на повітрі) через «утримування» зонда поверхнею.

Цей ефект обумовлений капілярним ефектом, який викликаний взаємним змочуванням адсорбційних шарів на зонді і досліджуваній поверхні. Інколи, гістерезис сил взаємодії може виникати за рахунок хімічної, магнітної взаємодій, тощо. Капілярний ефект можна уникнути провівши вимірювання в рідині або вакуумі.

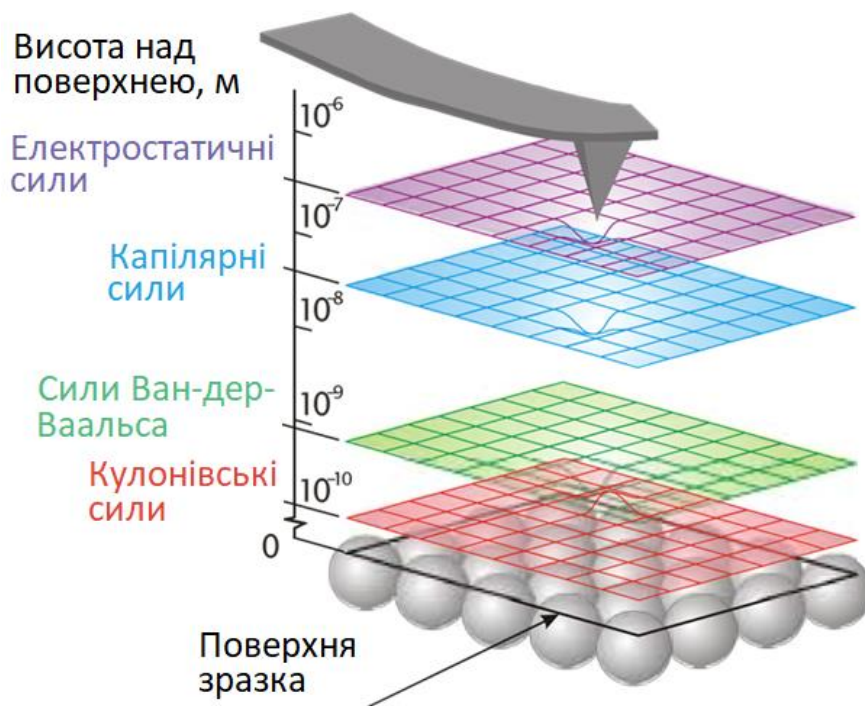


Рис. 2.5. Рівні зонд-поверхня і природа сил взаємодії

Інформація, отримана за допомогою зондового мікроскопа, в комп'ютері представляється у вигляді двовимірної матриці чисел. Кожне число в цій матриці, в залежності від режиму сканування, може бути значенням відхилення кантилевери, значенням фазового зсуву або значенням якоїсь більш складної функції. Для перетворення отриманих даних у вигляд, зручний для сприйняття, використовується ряд методів обробки інформації: тривимірне представлення і двовимірне напівтонове, віднімання середнього нахилу (корекція дрейфу, нелінійності сканера або нахилу поверхні), усереднення по рядках (вирівнювання рівня рядків без зміни їх профілю), пониження шумів, підсвічування (виявлення дрібних деталей поверхні), гістограмне вирівнювання, регулювання яскравості / контрастності, фільтр згорткування (згортка двох функцій для підвищення різкості і накладення відблисків), статистичне розрізнення (спосіб підвищення контрасту).

### ***Режими роботи АСМ і їх застосування***

Для оптичного мікроскопа при використанні імерсійних рідин можна досягти розділення близько 18 нм, а у випадку просвічуючої електронної

мікроскопії – 0,11 нм. Сучасні методи АСМ дозволяють досягнути межі розділення по відстані близько 0,001 нм і за силою  $\sim 1 \cdot 10^{-12}$  Н. Проте таке розділення можна досягнути на гладких атомарно чистих поверхнях. Максимальний розмір поля сканування становить близько  $150 \times 150$  мкм при допустимому максимальному перепаді висот в декілька мікрон.

Більшість приладів СЗМ дозволяють реалізовувати широкий спектр методик. АСМ-мікроскоп NanoScope IIIa дозволяє реалізувати практично всі типи АСМ вимірювань, зокрема *чотири основні режими* АСМ вимірювань:

- контактний,
- періодичного контакту,
- безконтактний,
- режим силових вимірювань.

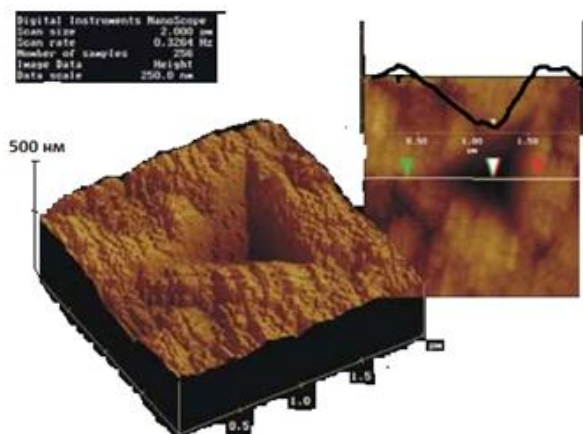


Рис. 2. 6. Тривимірне АСМ зображення відбитка наноіндентора на поверхні алмазоподобної плівки

ділянок можна реєструвати навіть розподіл електронної густини. У контактному режимі реалізуються методики вимірювань нанотвердості і зносостійкості (рис. 2.6).

В основі режиму вимірювань при періодичному контакті (tapping mode) лежить явище механічного резонансу. В цьому режимі зонд коливається у вертикальному напрямку з частотою рівною частоті власного механічного резонансу і тільки злегка торкається поверхні в нижній точці траєкторії

У контактному режимі зонд ковзає по поверхні і реєструються як координати сканера, так і ступінь деформації кінчика консолі відхилення в вертикальному напрямку і скручування в бічному. Таким чином, можна реєструвати дуже дрібні деталі на фоні сильно розвиненого рельєфу. Крім того, змінюючи напрямок сканування, можна реєструвати силу тертя, а за отриманою величиною тертя можна розрізнити ділянки поверхні з різномірними матеріалами, а при скануванні малих

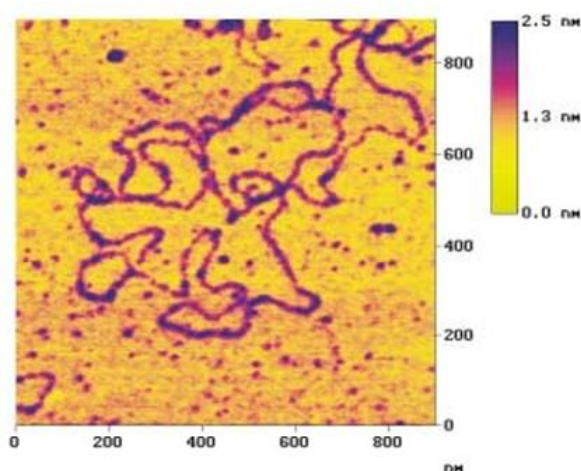


Рис. 2.7. Вигляд молекули ДНК, посаженої із буферного розчину на поверхні сколу слюди

коливань. Зміни в амплітуді коливань використовуються для реєстрації рельєфу поверхні. Завдяки використанню резонансного явища, чутливість методу значно підвищується, що дозволяє з більшою точністю відстежувати взаємодію зонд-поверхня, використовувати більш тонкі і гострі голки, а також дослідити зразки, що легко руйнуються, наприклад, біологічні об'єкти (рис.2.7).

Одночасно з реєстрацією рельєфу можна картографувати зміни фази, амплітуди і частоти коливань зонда, викликані взаємодією з поверхнею. Наприклад, зміна фази коливань є дуже чутливим до адгезійних і в'язко-еластичних властивостей поверхні.

Безконтактний режим найчастіше використовують при вивченні поверхонь на атомарному рівні у високому вакуумі, але він так само незамінний при вивченні магнітних і електростатичних властивостей поверхонь. У другому випадку реалізується двопрхідна методика (lift mode):

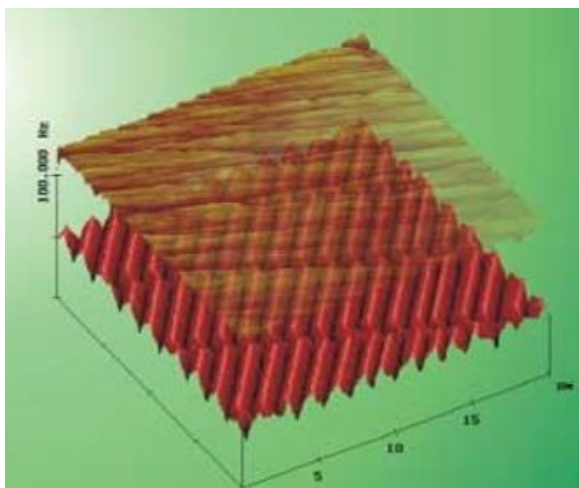


Рис. 2.8. Ділянка поверхні жорсткого диска компютера (напівпрозора) і структура магнітного запису цієї ділянки

за перший прохід реєструється реальна топографія поверхні вздовж лінії сканування, а при наступному проході, зонд піднімається на висоту задану оператором (до декількох десятків нанометрів) і повертається по лінії сканування, повторюючи зареєстрований рельєф але витримуючи задану відстань до поверхні. Таким чином, реєструється магнітна або електростатична взаємодія зонда з поверхнею без впливу форми рельєфу. На рис. 2.8 показана структура магнітного запису на поверхні

жорсткого диска комп'ютера Quantum Bigfoot. Над ним, напівпрозора, показана реальна топографія ділянки поверхні диска, на якому проведено магнітні вимірювання. Для підвищення чутливості була використана резонансна методика і контролювалося зміна частоти коливань зонда. Дані вимірювань представляються в чисельні характеристики магнітного поля використовуючи стандартизовані калібрувальні вимірювання. Досить ефективним є аналіз форми і статистичних параметрів різного роду дифракційних решіток і голографічних елементів. Крім властивостей форми поверхні, аналогічним способом можна аналізувати її інші фізико-хімічні властивості.



Дуже перспективним є такий напрямок розвитку СЗМ як нанолітографії і наноманіпуляції, комбінування приладів з різного роду спектральними аналізаторами, теплового збудження, створення багатоканальних сенсорів, в яких використовується не один зонд, а десятки і навіть тисячі.

### *Onuc ACM NanoScope IIIa*

Система NanoScope включає різні компоненти: апаратну і програмну частини. Комплектуються система персональним комп'ютером (ПК), модулем обробки цифрових сигналів, двома моніторами і пакетом програмного забезпечення (ПО). Всі СЗМ, в загальному випадку, складаються з чотирьох основних частин: зонда, сканера, пристрою детектування і електронної системи зворотного зв'язку.

АСМ NanoScope IIIa включає наступні функціональні блоки:

- модуль сканера АСМ і система макроманіпуляцій. Це основний модуль АСМ. У його склад входить головка мікроскопа (блок п'єзосканера з тримачем для зонда і системою детектування), система макроманіпуляцій на основі трьох крокових двигунів за допомогою яких здійснюється трансляція приладового столика зі зразками в горизонтальній площині і вертикальне переміщення головки мікроскопа. Електронний блок, який розміщений позаду головки мікроскопа здійснює перемикання між різними режимами роботи АСМ, підсилює і комбінує відповідним чином сигнал від позиційно-чутливого чотирьох-секторного фотодетектора, керує кроковим двигуном вертикального переміщення і контролює розташування об'єктивів відеокамери. Приладовий столик обладнаний системою вакуумної фіксації зразків. Весь модуль змонтований на масивній гранітній плиті, яка в свою чергу поміщена на аргонову пневмо-подушку з пропускними клапанами, які разом із захисним кожухом і масивної станиною складають систему вібро- та звукоізоляції.

- модуль обробки цифрових сигналів. Модуль контролера живить всі електронні схеми АСМ і здійснює обробку сигналів, які надходять з основного модуля і модуля розширення.

- модуль розширення. Більшість АСМ серії Dimension 3000 при проведенні вимірювань різних фізичних властивостей поверхні використовують детектування по зміні амплітуди коливань зонда. Використання детектування зміни фази або модуляції частоти дозволяє значно підвищити якість вимірів. Використання детектування по одному з двох названих принципів є необхідною умовою для отримання якісних показників магнітних і електричних властивостей поверхонь. Реалізувати ці

принципи детектування на мікроскопах Dimension 3000 дозволяє застосування модуля розширення Extender™.

- ПК з інтерфейсною платою. Через ПК здійснюється повне управління вимірами, прийом, обробка, відображення і накопичення даних вимірювань. АСМ укомплектований ПК Pentium PCI, в який інстальована електронна плата транслює програмний код оболонки управління вимірами в контрольні цифрові сигнали мікроскопа і навпаки. Ядро програмної оболонки підтримує багатозадачність, що дозволяє одночасно проводити вимірювання в режимі реального часу (real-time mode) і аналізувати результати вимірювань в режимі, незалежному від апаратної частини (off-line mode).

- модуль оптичного мікроскопа. Оптичний мікроскоп інтегрований в АСМ і, крім того, що виконує функцію інспектування поверхонь великої площі при відносно невеликих збільшеннях, дозволяє точно фіксувати відстань між зондом АСМ і поверхнею і завдяки цьому здійснювати автоматичну підводку зонда до поверхні.

### **Завдання на лабораторну роботу**

1. Вивчити теоретичні і експериментальні основи роботи атомно-силового мікроскопа.
2. Ознайомитись із принципом роботи АСМ.
3. Провести обробку і аналіз зображень, отриманих методом скануючої АСМ.
4. Оформити звіт про лабораторну роботу.

### **Порядок виконання роботи**

У даній роботі необхідно провести вимірювання тестового зразка і дослідження структури чутливого елемента ППР-приладів. Для отримання достовірних результатів повинні відображатись достовірні геометричні розміри. Для цього проводиться калібрування з використанням зразків із заздалегідь відомими розмірами. Це калібрувальні решітки та спеціальні тестові зразки.

### ***Підготовка до вимірювань***

1. Включити мікроскоп, ПК і виконати завантаження базового пакета програмного забезпечення для управління мікроскопом.
2. Наповнити систему віброізоляції аргоном.
3. Закріпити досліджуваний зразок на столику-маніпуляторі.
4. Включити освітлення зразка.
5. Підвести маніпулятором зразок під сканер мікроскопа.

6. Закрити кришку кожуха звукоізоляції мікроскопа.
7. Завантажити програмну оболонку управління вимірами мікроскопа (профіль) яка відповідає режиму вимірювань рельєфу поверхні і типу використовуваного зонда.
8. Виконати фокусування оптичного мікроскопа на кантилевері зонда.
9. Виконати фокусування оптичного мікроскопа на поверхні зразка і вибрати точку поверхні для вимірювань.
10. Виключити освітлення зразка.
11. Поставити потрібні параметри сканування (розмір поля сканування, розмір матриці даних, напрямок сканування та ін.).
12. Виконати операцію підводки зонда до поверхні зразка.
13. Після отримання сигналу про контакт з поверхнею оптимізувати значення сили взаємодії зонд-поверхня для досягнення найбільш точного відображення профілю поверхні, з одного боку, і застосування мінімально можливої сили взаємодії з іншого.
14. Оптимізувати значення швидкості сканування, пропорційного і інтегрального посилення, масштаб висоти та ін.
15. Здійснити запис рельєфу поверхні.
16. Виконати операцію відведення зонду від поверхні.
17. Викликати програмну оболонку аналізу даних вимірювань.
18. Провести необхідні кількісні вимірювання лінійних розмірів окремих деталей поверхні, провести обчислення необхідних статистичних характеристик поверхні, вибрати найбільш інформативну форму представлення даних вимірювань в графічному вигляді (спосіб передачі висот кольором зображення, параметри побудови тривимірного зображення).
19. При необхідності, здійснити експорт зображень і цифрових даних вимірювань в формати зручні для їх подальшого використання в пакетах програмного забезпечення інших виробників (Microsoft Office, PhotoShop, CorelDraw, MicroCalc Origin, MathLab, SPIP, FemtoScan і ін.).
20. Перейти в оболонку управління мікроскопом і вивести зразок з-під сканера.
21. Відкрити кришку кожуха звукоізоляції, вийняти зразок.
22. Вивантажити пакет програмного забезпечення з ПК і вимкнути мікроскоп і ПК.
23. Перекрити вентиль подачі аргону в камеру віброізоляції мікроскопа.

## ***I. Тестовий зразок***

1. Отримати АСМ зображення тестового зразка (тестова решітка).
2. За допомогою підпрограми Depth Analysis побудувати гістограму розподілу висот і визначити глибину решітки. Провести вимір ширини і висоти штриха в 6-7 точках. Обчислити середнє значення, похибку вимірювань. Порівняти отримані результати зі значеннями, зазначеними в специфікації тестової решітки.

## ***II. Чутливий елемент ППР-приладу***

1. Отримати зображення поверхні в напівконтактному режимі, область сканування 10x10 мкм. Повторити вимірювання, зменшивши область до 1x1 мкм. Обчислити середнє значення розмірів.

### **Звіт по лабораторній роботі**

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Таблиця результатів вимірювань.

### **Контрольні запитання**

1. Фізичні принципи роботи АСМ.
2. Чому сила взаємодії зонда і зразка залежить від відстані?
3. Опишіть основні режими роботи АСМ.
4. Апаратна реалізація АСМ.
5. Опишіть загальну конструкцію мікроскопа NanoScope IIIa, принцип роботи та призначення його основних компонентів.
6. Назвіть основні параметри зондових датчиків і пов'язані з ними особливості вимірювань.
7. Можливості СЗМ в діагностиці матеріалів.

### Лабораторна робота №3:

#### Принцип роботи та метрологічне забезпечення приладу «Плазмон»

**Мета роботи:** вивчити принцип дії приладу на основі поверхневого плазмонного резонансу та навчитися вимірювати кут мінімуму плазмонного резонансу досліджуваної речовини на прикладі кімнатного повітря.

#### Теоретичні відомості

З кінця ХХ ст. інтенсивно розвиваються нові напрями в електроніці та нанооптиці, пов'язані з вивченням і застосуванням поверхневих електромагнітних хвиль. У науковій літературі такі хвилі називають також поверхневими поляритонами (англ. surface polariton (SP)), а хвилі на межі середовищ з високою провідністю (метали, напівпровідники) і діелектриком - поверхневими плазмон-поляритонами (англ. surface plasmon polaritons (SPP)), рідше - поверхневими плазмонами, (англ. surface plasmons (SP)), виражаючи цим визначальний внесок плазми (вільних носіїв) у їхнє формування. Ці хвилі є окремим випадком широкого загалу поверхневих електромагнітних хвиль, які існують на межі між двома середовищами [7].

Поверхневі плаزمони - це взаємопов'язані між собою коливання густини вільних зарядів усередині провідного середовища та векторів електромагнітного поля в діелектрику, які поширюються одночасно у двох середовищах вздовж межі між ними (рис. 3.1).

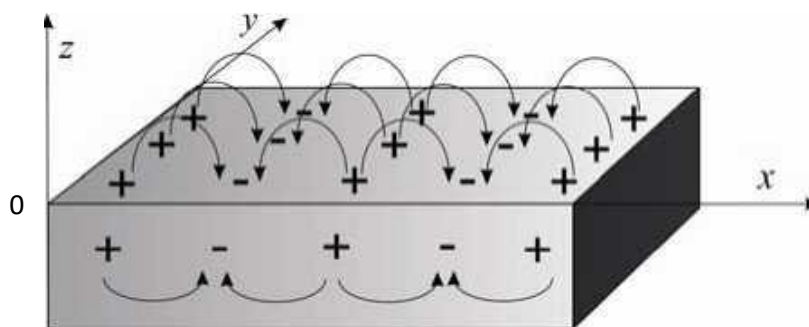


Рис. 3.1. Схематичне зображення взаємопов'язаних коливань електронного газу в металі ( $z < 0$ ) та поля в діелектрику ( $z > 0$ ), що формують поверхневі електромагнітні хвилі.[8]

Поля, що переносять ці хвилі, є локалізованими біля межі поділу і швидко загасають з віддаленням від неї, зумовлюючи двовимірну природу поверхневих плазмонів. Унаслідок цього властивості поверхневих плазмонів значно залежать від властивостей і стану поверхонь, по якій поширюються. Тому оптичні характеристики металу і діелектрика, рельєф межі поділу, домішки, адсорбовані на поверхні тощо впливатимуть на швидкість

поширення плазмонів і на залежність цієї швидкості від частоти (дисперсію поверхневих плазмонів), а також на інші параметри поверхневих хвиль. Поверхневий плазмон – електромагнітна хвиля, що приводиться в рух зміною полярності поверхневих зарядів, які поширюються вздовж границі розділу метал-діелектрик. Основними носіями для поверхневих плазмонів є метали, такі як алюміній, золото і срібло, у яких  $\text{Re}\{\varepsilon_m\} < 0$  (де  $\varepsilon_m$  — діелектрична постійна металу). По мірі зменшення товщини металевої плівки поверхневі плазмони, існуючі окремо (у разі товстої металевої плівки) на кожній межі метал-діелектрик, зв'язуються, приводячи до двох різних електромагнітних збурень (названими модами Фано), які поширюються вздовж тонкої металевої плівки. [9]

Технічний спосіб, який дозволяє використовувати поверхневі плазмони в оптиці, базується на використанні повного внутрішнього відбиття. При повному внутрішньому відбитті вздовж поверхні, яка відбиває світло, розповсюджується електромагнітна хвиля, швидкість якої менша за швидкість світла і залежить від кута падіння випромінювання. Якщо при певному куті падіння швидкість цієї хвилі співпадає зі швидкістю поверхневого плазмону на поверхні металу, то умова повного відбиття порушується і відбиття перестає бути повним, виникає **поверхневий плазмонний резонанс**. Тобто поверхневий плазмонний резонанс – це явище порушення умови повного внутрішнього відбиття, коли значна частина енергії падаючого на поверхню металу світла перетворюється в енергію плазмонів, внаслідок чого інтенсивність відбитого від поверхні металевої плівки світла різко спадає. ППР характеризується певним кутом відбиття та значенням показника заломлення речовини над поверхнею металу.

**Історичні аспекти, пов'язані з вивченням поверхневого плазмонного резонансу.** Поверхневі електромагнітні хвилі вперше описані А. Зоммерфельдом 1899 р. для випадку поширення хвилі вздовж циліндричного провідника [10]. У 1907 р. І. Ценніке математично описав поширення електромагнітних хвиль уздовж поверхні Землі (провідника) для пояснення далекого радіозв'язку [11].

У 1902 р. в Університеті Джона Хопкінса (Балтімор, США) англійський фізик Р. Вуд виявив темні лінії у спектрах дифракції білого світла на металевій ґратці - аномалії Вуда: світло деяких довжин хвиль не відбивалося, а отже, його поглинала ґратка [12]. На той час він не пояснив причину такої аномалії, а лише констатував факт її існування. У 40-х роках це явище пояснив італійський фізик У. Фано, припустивши, що енергія світла, яке не відбивалося від ґратки, затрачалася на збудження поверхневої хвилі у

металевій ґратці [13]. Він обґрунтував також метод збудження поверхневих плазмонних хвиль з використанням поверхневої дифракційної ґратки. У п'ятдесяті роки більшість експериментальних досліджень було присвячено втратам енергії електронів в газах і на тонких плівках [14,15].

Приблизно в той же час у ході дослідження розсіювання електронних пучків на тонких металевих плівках виявлено втрати, зумовлені взаємодією на поверхні [16]. Ще з'ясовано, що ці втрати мають однакову природу з втратами світла на дифракційних ґратках у видимій ділянці спектра [17]. До того часу також вивчено збурення поверхневих хвиль Зоммерфельда видимим світлом [18] і побудовано загальний опис цих явищ як поверхневих плазмон-поляритонів.

У 60-х роках ХХ ст. А. Отто [19] та Е. Кречман [20] запропонували схеми збудження поверхневих плазмонних хвиль, які ґрунтувалися на методі порушення повного внутрішнього відбиття на межі двох середовищ з різним показником заломлення, тобто з різною швидкістю розповсюдження електромагнітної хвилі світла. В цих роботах було представлено два основні методи для оптичного збудження поверхневих плазмових хвиль: метод порушеного повного відбиття на межі розділу призма-речовина на основі планарних структур і дифракції на дифракційних ґратках. Згодом ці схеми збудження отримали відповідні назви свої авторів: «геометрія Отто» та «геометрія Кречмана».

Новий імпульс у дослідженні поверхневих плазмонів надала праця французьких фізиків Т. Еббесена та ін. [21], які досліджували спектри пропускання металевих плівок з отворами, діаметр яких  $d \ll$  довжини хвилі: якщо положення отворів було періодичним, то пропускання світла через таку систему зростало в декілька разів. Результати експериментів пояснювали тим, що світло, яке падає на металеву плівку, проходить крізь отвори, збуджуючи поверхневі плазмони, які на іншому боці отвору знову перетворювалися у світло. Ця праця стала вихідною у серії досліджень, присвячених взаємодії структурованих металевих плівок зі світлом, які сформували новий напрям фотоніки, який називають «наноплазмонікою» [22-26].

У 1988 р. німецькі фізики В. Кноль та Б. Ротенхойсер запропонували схему і реалізували мікроскоп на поверхневих хвилях [27]. Розвиток сканувальної ближньопольової мікроскопії дав змогу досліджувати поверхневі поляритони у ближньому полі, що послугувало додатковим імпульсом для розвитку теоретичних моделей взаємодії поверхневих

плазмонів з неоднорідностями поверхонь, їхнього застосування в новітніх фотонних технологіях [28].

У 1980 році шведська фірма Pharmacia почала дослідження можливостей застосування поверхневих плазмонів в аналітичному обладнанні, започаткувавши новий напрям наукових досліджень - біосенсоріку. Це новітній багатообіцяючий напрямок науки та технології, метою якого є створення високочутливих та експресних методів аналізу, призначених головним чином для медикобіологічних досліджень. Серед інших перспективних галузей їх використання можна вказати також фармакологію, виробництво продуктів харчування, контроль довкілля та природних ресурсів, призначених для сільськогосподарського виробництва – всюди, де виникає потреба визначення концентрації певних хімічних і біологічних речовин у різних середовищах. У 1984 році були виготовлені перші аналітичні прилади на основі поверхневих плазмонів та велась розробка відповідних поверхонь чутливих елементів цих приладів [29-31]. Протягом короткого періоду Pharmacia випустила багато публікацій, в яких були описані як методики вимірювання так і обладнання, зокрема прилад Biacore [32-34]. Використання поверхневих електромагнітних хвиль у оптичному явищі поверхневого плазмонного резонансу, як основного фізичного ефекту для отримання відгуку фізичного перетворювача (тонких металевих плівок) та чутливого шару на зміну складу навколишнього середовища, уже привело до створення чутливих і швидкодіючих приладів, які випускаються фірмами Biacore (Швеція), Pharmacia Biosensor (США), Affinity Sensors (США), Reichert (Німеччина) для контролю взаємодій біологічних молекул, де кількість необхідного для вимірів матеріалу складає мікролітри і десятки мікролітрів. Останнє особливо важливо при дослідженні генного матеріалу, оскільки він не може бути отриманий у великих кількостях. В Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України експериментальні дослідження прикладних аспектів побудови біосенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу були розпочаті на початку 90-х років і продовжуються на даний час з метою вдосконалення метрологічних характеристик та розширення області застосування.

На рубежі ХХ-ХХІ ст. розпочалося інтенсивне дослідження поверхневих електромагнітних хвиль у мікрохвильовому та терагерцовому діапазонах спектра [35] та в матеріалах з високотемпературною надпровідністю [36].



### Схема спостереження ППР

Найбільш розповсюдженою схемою спостереження ППР є «геометрія Кречмана» (рис. 3.2). Світло з хвильовим вектором  $k$  проходить через оптично прозоре середовище 1 з відносно великим показником заломлення, наприклад, через призму зі скла, і падає під певним кутом на тонку металеву плівку 2, нанесену на поверхню цієї призми. Кут падіння повинен бути більшим за кут повного внутрішнього відбиття. Частина світла проходить в метал і розповсюджується в ньому у вигляді швидко загасаючої електромагнітної хвилі 3. Ця хвиля збуджує електронну плазму з хвильовим вектором  $k_{SP}$ . Головна умова збудження ППР:  $k_x = k_{SP}$ . Над металевою плівкою розташована досліджувана речовина 4.

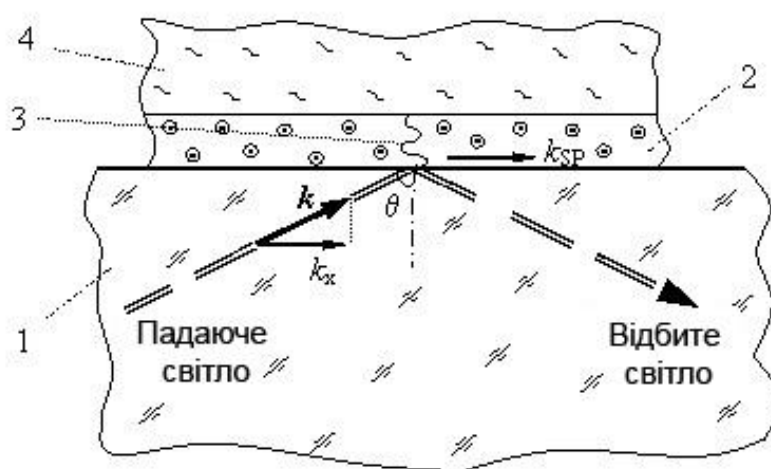


Рис. 3.2. Схема спостереження ППР в геометрії Кречмана [5]

Якщо металева плівка 2 достатньо тонка ( $< 200$  нм), то значна частина загасаючої в металі електромагнітної хвилі досягає протилежної поверхні металевої плівки. Тоді ППР стає чутливим до властивостей того середовища 4, котре контактує з металом. Від електричної поляризації цього середовища, тобто від його діелектричної постійної (яка в діелектриках рівна квадрату показника заломлення світла), залежить положення мінімуму характеристики відбиття ППР.

Типова характеристика відбиття ППР показана на рис.3.3. Характеристика відбиття ППР  $R(\theta)$  – це залежність інтенсивності відбитого металевою плівкою світла (коефіцієнту відбиття  $R$ ) від кута падіння  $\theta$  (або проекції хвильового вектору) світла на межу поділу середовищ чутливий елемент-досліджуване середовище. Спостерігається чіткий і доволі гострий резонанс (синя крива). У разі відсутності металевого шару, в котрому збуджується поверхневий плазмон маємо типову характеристику відбиття від межі двох середовищ з максимумом, який спостерігається при повному

внутрішньому відбитті (ПВВ). Кутова залежність інтенсивності (характеристика відбиття) є основною вихідною характеристикою приладу. Її форма та кутова позиція резонансного мінімуму дозволяють робити оцінку показника заломлення та товщини шару досліджуваного об'єкта.

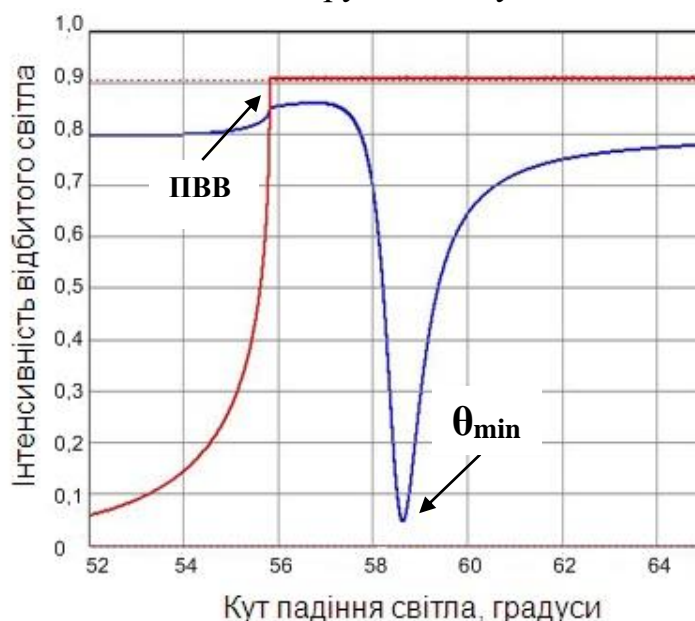


Рис. 3.3. Характеристика відбиття ППР для дистильованої води ( $n=1,3278$ ;  $\lambda=850\text{nm}$ ) при наявності металевих шарів між скляною призмою та досліджуваною речовиною (синя лінія); випадок відсутності металевих шарів (червона лінія)

Поверхневий плазмонний резонанс – унікальна технологія оптичної сенсорики, в якому відслідковуються зміни показника заломлення середовища поблизу поверхні сенсора, шляхом виміру зсуву кута мінімуму характеристики відбиття ППР  $\theta_{min}$ .

Для дослідження хімічних та біологічних реакцій використовують режим вимірювання в часі параметрів характеристики відбиття ППР: кутового положення мінімуму, інтенсивності в мінімумі, кутового положення кута повного внутрішнього відбиття, зміни інтенсивності відбитого світла на схилах характеристики відбиття ППР, тощо. Отримана часова залежність називається *кінетикою*. Кінетика дозволяє в реальному масштабі часу фіксувати процеси на поверхні чутливого елемента ППР-приладу: адсорбцію та десорбцію, зв'язування, окислення та нагрівання, тощо. На рис. 3.4 показана, як приклад, кінетика зв'язування на поверхні чутливого елемента антитіла з антигеном (вірусом): по осі абсцис-час, по осі ординат - відносна зміна параметру характеристики відбиття ППР (RU- relative unit). Будь-який кінетичний процес можна характеризувати по чотирьох фазах: 1- відсутність поверхневих процесів (базова лінія); 2-перебіг реакції (асоціація); 3-релаксація (дисоціація); 4-процес регенерації чутливої поверхні.

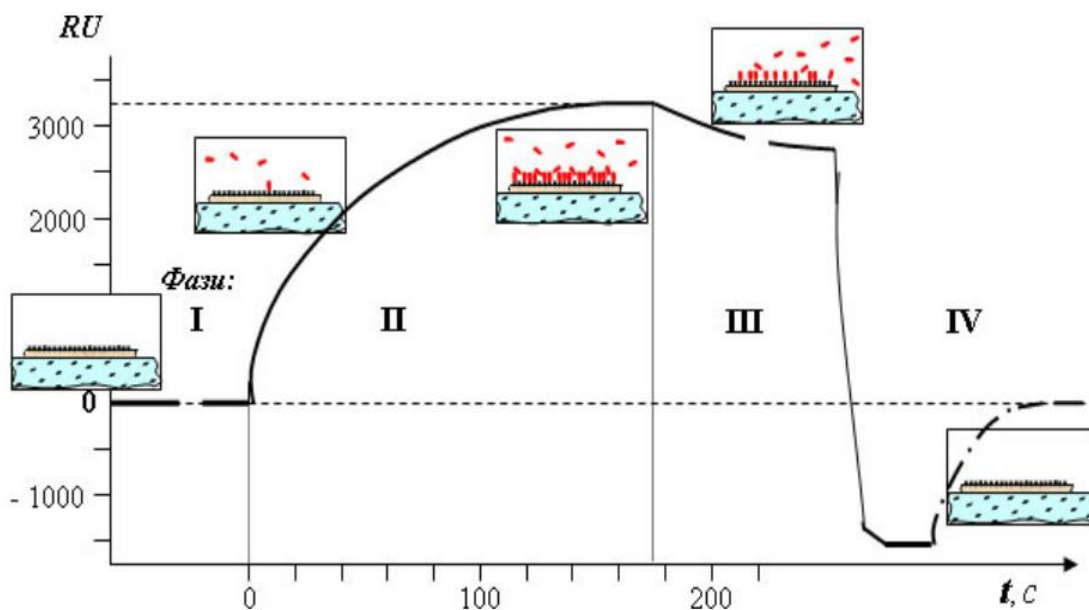


Рис. 3.4. Типова кінетика при ППР: I- базова лінія; II- перебіг реакції; III- релаксація; IV- регенерація [5]

Отже, ППР може використовуватись і для моніторингу широкого кола фізико-хімічних процесів, які викликають зміни оптичних параметрів, та геометрії досліджуваних об'єктів [37]. Найбільш широко використовується в світових лабораторіях для біохімічних та біологічних досліджень.

**Прилади і обладнання:** прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон», розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [38], ПК із програмним забезпеченням.

«Плазмон» (рис. 3.5) – це контрольований комп'ютером оптоелектронний прилад, в якому використовується явище ППР як основний метод вимірювання. ППР збуджується в плівці золота товщиною  $50 \pm 5$  нм, яка нанесена на скляну пластинку (рис. 1.6), котра має оптичний контакт з призмою, через оптично узгоджувальну рідину (імерсійну рідину). Золота плівка формує чутливу поверхню, де поляризований промінь від напівпровідникового лазерного діода з довжиною хвилі  $\lambda=650$  нм збуджує коливання поверхневих плазмонів. Необхідні умови для збудження плазмону створюються спеціальною призмою, яка може повертатися на контрольований комп'ютером кут. Кутова залежність інтенсивності (характеристики відбиття) є основною вихідною характеристикою приладу. Її форма та кутова позиція резонансного мінімуму дозволяють робити оцінку показника заломлення та товщини шару досліджуваного об'єкта.

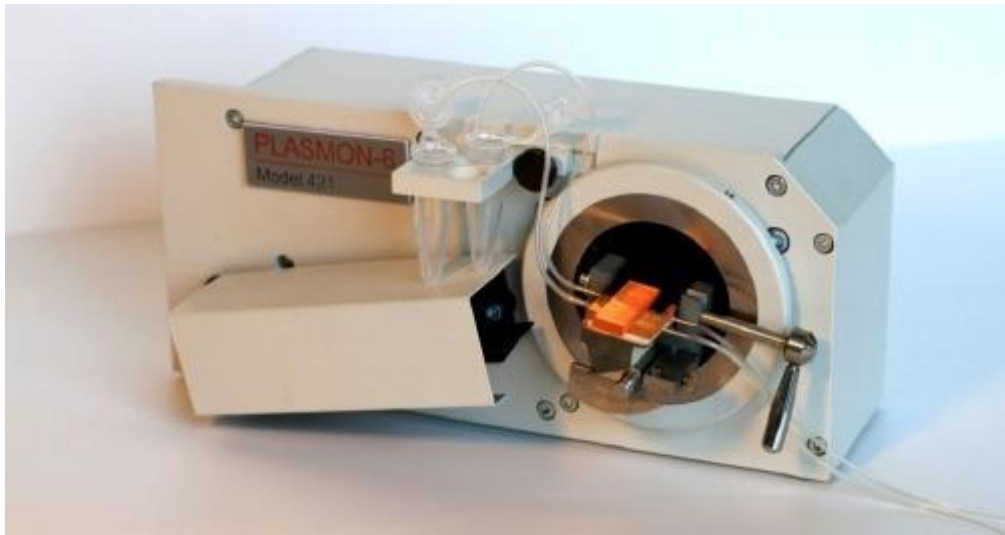


Рис. 3.5. Зовнішній вигляд приладу на основі явища ППР «ПЛАЗМОН»

Ефективне загасаюче електричне поле поверхневого плазмону розповсюджується на відстань близько 200 нм від поверхні плівки золота. Кутова позиція ППР змінюється при найменших змінах оптичних характеристик середовища, при цьому прилад фіксує зміни в режимі реального часу. Прилад має два оптичних канали. Прилад «Плазмон», модифікований для електрохімічних вимірів, має додатковий вхідний канал для реєстрації електричного сигналу одночасно з оптичними. Основні технічні дані наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Основні технічні дані приладу «Плазмон»

Діапазон вимірювання показника заломлення	1.0 – 1.43
Роздільна здатність при вимірюванні показника заломлення	0.00005
Роздільна здатність по куту падіння	10 кутових сек.
Максимальний кут сканування	17°
Час вимірювання повної ППР-кривої	≤ 3 сек.
Вимірювання в режимі частини ППР-кривої	1 сек.
Вимірювання в режимі фіксованого кута	0.2 сек.
Кількість оптичних каналів	2
Додатковий канал електричних вимірів	±5 В
Джерело випромінювання напівпровідниковий лазер GaAs	( $\lambda=650$ нм)
Зв'язок з комп'ютером	COM порт

Спрощена оптична схема приладу «Плазмон» показана на рис. 3.6. Монохроматичний р-поляризований паралельний промінь лазерного світла падає на скляну призму повного внутрішнього відбиття і, після відбиття від верхньої робочої та дзеркальної задньої граней, виходить з призми. Після поворотного дзеркала промінь попадає на робочий детектор-фотодіод (рис. 1.7, п.6). Завдяки тому, що кут між верхньою та задньою гранями складає точно  $90^\circ$ , вхідний та вихідний промені паралельні один одному при будь-яких кутах падіння світла. Оптичний блок забезпечує два паралельні ідентичні оптичні канали.

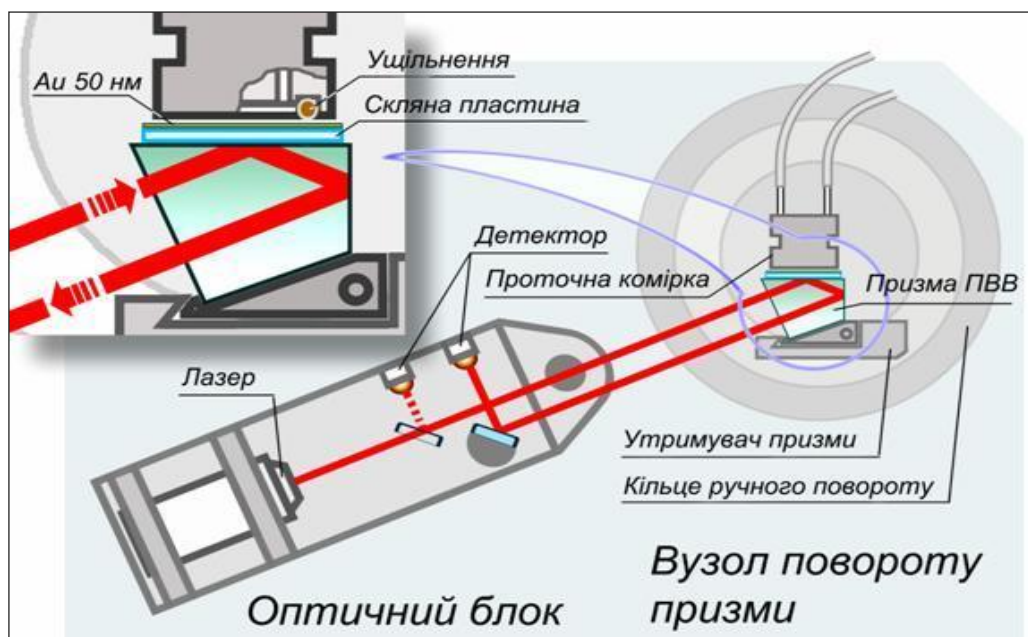


Рис. 3.6. Оптична схема пристроїв серії «Плазмон»

Використання призми дозволило сконструювати оптичний блок у вигляді завершеного змінного конструктиву, що включає джерело випромінювання (напівпровідниковий лазер), світлодільник, робочі детектори-фотодіоди, додаткові фотоприймачі контролю інтенсивності лазерного променя та системи точного калібрування кута падіння світла на робочу грань призми. В ньому також встановлено підсилювачі, схеми стабілізації та модуляції лазерного випромінювання, комутації сигналів тощо. Такий підхід є унікальним і дозволяє суттєво зменшити і спростити весь прилад «Плазмон». Розміри приладу  $215 \times 100 \times 100$ , маса не більше 3 кг.

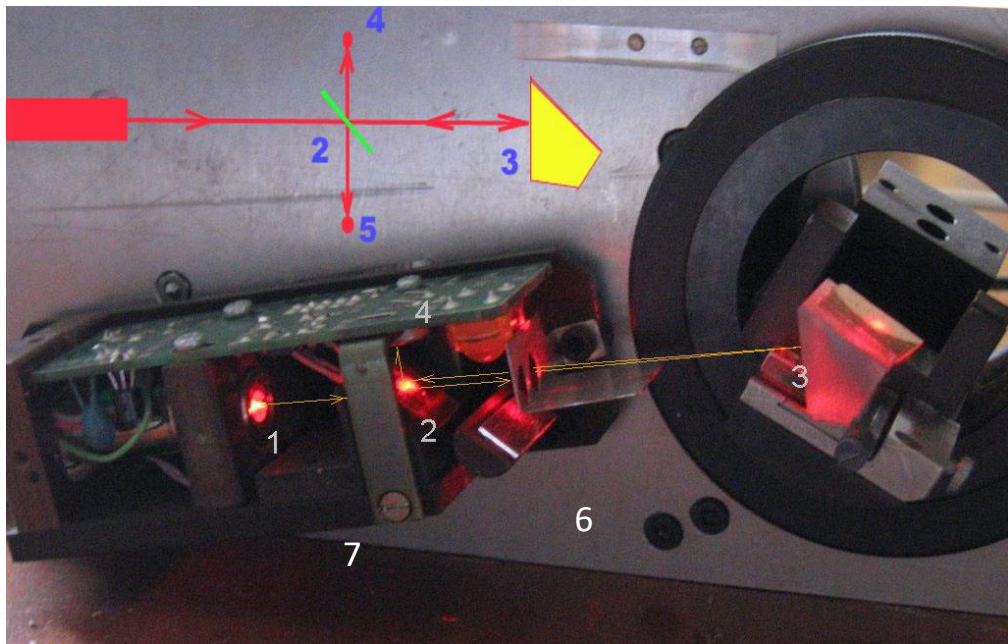


Рис. 3.7. Оптичний блок та призма з скляною пластинкою пристроїв серії «Плазмон»: 1-лазер; 2-поділяюча пластинка; 3-ретропризма; 4-детектор системи точного калібрування; 5-детектор інтенсивності лазерного променя; 6-робочий детектор фотодіод; 7-скляна пластина з золотим шаром.

Наявність двох ідентичних каналів дозволяє або проводити два різних дослідження одночасно, або працювати за диференційною схемою, використовуючи один із каналів як опорний. Диференційні виміри значно підвищують реальну чутливість приладу завдяки виключенню впливу багатьох зовнішніх факторів, таких, як температура.

На верхню грань ретропризми через імерсійну рідину встановлюється скляна пластина з нанесеною плазмон-підтримуючою тонкою плівкою золота, захищена проточною або відкритою кюветою. На плівку металу з сенсорно чутливою поверхнею спрямовується лінійно поляризоване випромінювання, яким збуджується поверхневий плазмон-поляритон, а кювета забезпечує контакт плівки з досліджуваною рідиною чи газом. Ретропризма, що встановлена на поворотній платформі, може обертатися навколо вісі, що проходить точку падіння світла на плазмон-підтримуючу плівку, змінюючи таким чином кут падіння світла. Поворотна платформа прецизійним редуктором зв'язана з кроковим двигуном. Максимальний кут сканування  $17^{\circ}$ . Час одного повного сканування не більше 2,5 с.

Прилад має два режими роботи для запису кінетики, тобто зміни показника заломлення чи інтенсивності відбиття в часі: Multiple та Slope.

В режимі Multiple періодично з частотою 0,1 - 1 Гц вимірюється мінімум кривої ППР та записується його кутове положення. При цьому

сканується вся характеристика відбиття ППР, значення діапазону сканування задається користувачем. Таким чином при зміні показника заломлення чи товщини досліджуваного середовища спостерігаємо зсув характеристики відбиття ППР на величину  $\Delta\theta$ , відносно початкового значення  $\theta_{min}$ . Програмне забезпечення передбачає перерахунок кута мінімуму характеристики відбиття ППР та відносного зсуву  $\Delta\theta$  у значення показника заломлення зовнішнього середовища.

В режимі Slope вимірюється спочатку вся характеристика відбиття ППР та визначається кутове положення  $\theta_{SL}$  точки на лівому схилі характеристики відбиття, в якій вона має найбільшу крутизну (найбільше значення похідної) шляхом математичної обробки вимірних даних. Далі призма повного внутрішнього відбиття встановлюється в таке кутове положення, щоб промінь від лазера падав на скляну пластинку з золотом під кутом  $\theta_{SL}$ . Куту падіння  $\theta_{SL}$  відповідає рівень інтенсивності відбитого світла  $R_{SL}$ , значення якого є робочою точкою. Вимірювання виконується без кутового сканування ППР кривої, а записується лише інтенсивність відбиття світла  $R$ . Таким чином при зміні показника заломлення чи товщини досліджуваного середовища спостерігаємо зсув кривої ППР, якому відповідає зміна інтенсивності відбиття  $\Delta R$ . Значення  $\Delta\theta$  та  $\Delta R$  є основними вимірювальними величинами ППР-приладу «Плазмон» (рис. 3.8).

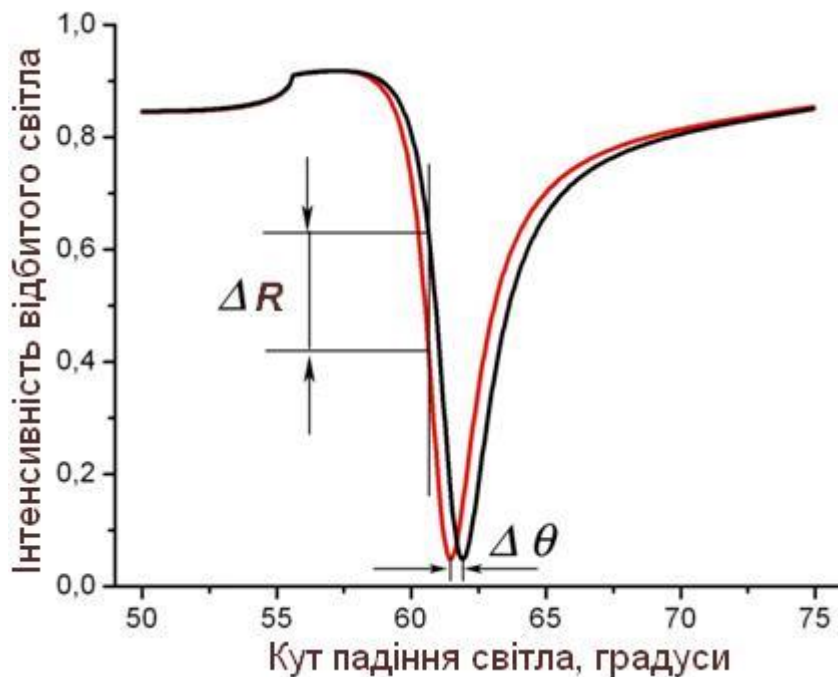





Рис. 3.8. Типова характеристика відбиття ППР для дистильованої води ( $n=1,3316$ ;  $\lambda=650\text{nm}$ ) та її зсув при зміні показника заломлення

## Завдання на лабораторну роботу

1. Провести калібрування приладу «Плазмон».
2. Знайти кут мінімуму характеристики відбиття плазмонного резонансу.
3. Розрахувати похибки вимірювань мінімального кута плазмонного резонансу.
4. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### Порядок виконання роботи

1. Ознайомитись з будовою приладу на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон».
2. Провести калібрування «Плазмон», натиснувши на значок .
3. Знайти кут мінімуму плазмонного резонансу:
  - 3.1. Змістити кільце ручного повороту так, щоб мінімум плазмонного резонансу опинився приблизно на початку діапазону та провести одиничне вимірювання, натиснувши . Потім провести серію вимірювань, вибравши  Multiple mode, в кількості, виходячи із заданої довірчої ймовірності.
  - 3.2. Зберегти отриманий графік при одиничному вимірюванні та відтворити його у довільному пакеті прикладних програм (Excel, MathCAD, Matlab, тощо).
  - 3.3. Аналітично розрахувати  $R_w$ . Аналітично  $R_w$  можна розрахувати за формулою

$$R_w = \frac{R_{max} - R_{min}}{2} + R_{min}. \quad (3.1)$$

- 3.4. Знайти значення кутів  $\theta$  на осі абсцис для рівня  $R_w$ , які відповідають інтенсивності коефіцієнту відбиття (рис. 3.9). Отримані точки –  $\theta_1$  та  $\theta_2$  – є границями діапазону півширини плазмонного резонансу.
- 3.5. Знайти значення півширини кута мінімуму плазмонного резонансу  $W_\theta$  за формулою:

$$W_\theta = \frac{(\theta_2 - \theta_1)}{2}. \quad (3.2)$$

4. Змістити кільце ручного повороту так, щоб мінімум плазмонного резонансу опинився приблизно на середині діапазону та повторити дії описані в п.п. 3.2 – 3.5.
5. Змістити кільце ручного повороту так, щоб мінімум плазмонного резонансу опинився приблизно на кінці діапазону та повторити дії описані в п.п. 3.2 – 3.5.



6. Результати вимірювань занести в таблицю 3.2.
7. Розрахувати похибки вимірювань статистичним методом Ст'юдента при  $p=0,95$  (додаток А).

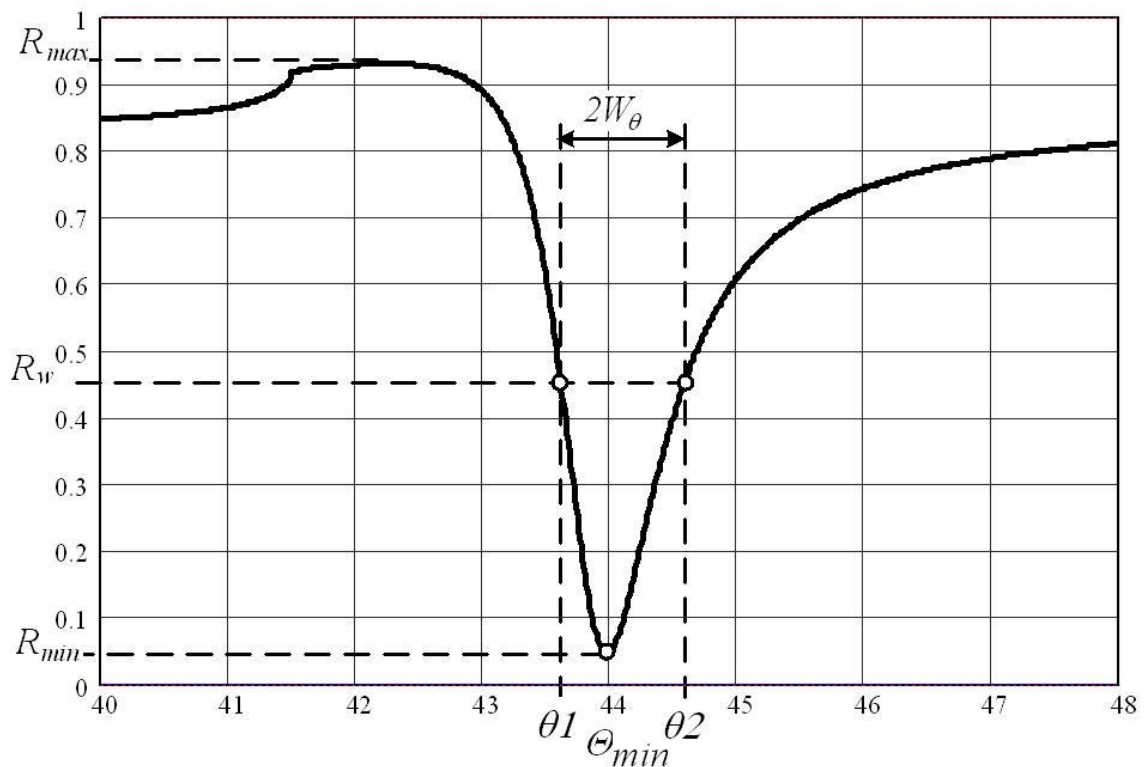


Рис. 3.9. Графічне знаходження параметру  $R_w$

Таблиця 3.2. Таблиця результатів вимірювань

№ п/п	$W_{\theta_1}$	$W_{\theta_2}$	$W_{\theta_3}$
1			
2			
...	...	...	...
n			
$\bar{W}_\theta$			
$\Delta_d$			

## **Звіт по лабораторній роботі**

1. Будова та принцип дії приладу на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон».
2. Розрахунки результатів вимірювань з поясненням дій.
3. Таблиця результатів вимірювань.
4. Висновки.

### **Контрольні запитання**

1. Що таке поверхневий плазмонний резонанс?
2. Описати технічний спосіб, який дозволяє використовувати поверхневі плазмони в оптиці.
3. Схема оптичного спостереження ППР.
4. Структурна схема приладу «Плазмон».

## Лабораторна робота №4:

### Контроль наявності летючих компонентів в повітрі робочих приміщень

**Мета роботи:** навчитися визначати показник заломлення газових сумішей етанолу за допомогою приладу на основі плазмонного резонансу.

### Теоретичні відомості

Вимірювання показників заломлення  $n$  газів є важливим засобом встановлення складу газових сумішей та їх контролю. Наприклад, по зміні показника заломлення можна контролювати наявність метану в повітрі гірського виробництва. Відомо багато методів контролю газових середовищ, зокрема забруднення повітря [39]:

- теплові (термокондуктометричні, термохімічні, термосорбційні);
- магнітні (магнітомеханічні, магнітодіфузійні, термомагнітні);
- оптичні;
- люмінесцентні і хемілюмінесцентні;
- хроматографічні;
- телевізійні;
- електрохімічні методи.

Теплові газоаналізатори використовують вимірювальну інформацію про теплові властивості компонента газової суміші. Вимірювальною величиною в теплових газоаналізаторах є теплопровідність газової суміші і корисний тепловий ефект реакції її каталітичного окислення, які є функціями концентрації вимірюваного компонента газової суміші.

Електрохімічні методи аналізу засновані на вимірюванні і реєстрації електричних параметрів (електропровідності, потенціалу електрода та ін.), які функціонально пов'язані зі значенням концентрацій аналізованих компонентів. Характерною особливістю електрохімічних методів аналізу є широкий діапазон концентрацій, що визначаються ( $10^{-9} \dots 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>), висока точність і відтворюваність вимірювань. Але такі методи не бажано застосовувати для вибухонебезпечних або горючих речовин.

Одним із способів вимірювання показника заломлення газових середовищ є спосіб, заснований на вимірюванні частоти керованого лазера, налаштованого на максимум обраної моди високостабільного інтерферометра Фабрі-Перо, коли міжзеркальний простір заповнений газовим середовищем. Значення показника заломлення газового середовища визначають як відношенням вимірюваних частот в вакуумі та в газовому середовищі [40].

Відомий спосіб вимірювання показника заломлення газу, що полягає у формуванні інтерференційної картини монохроматичного світла за допомогою двох променів. Один промінь пропускається через досліджуване

газове середовище, а інший використовується для фіксування зміни оптичного ходу. Реєстрація змін порядку інтерференції в інтерференційній картині монохроматичного світла використовується для визначення з урахуванням закону зміни оптичного ходу показника заломлення досліджуваного газу. Серед інтерферометрів, що використовуються для зазначених цілей, існують такі: інтерферометр Майкельсона, інтерферометр Жамена та інтерферометр Релея.

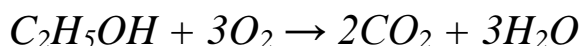
Для визначення оптичних параметрів газів також використовуються прилади на основі явища поверхневого плазмонного резонансу, а саме прилади серії «Плазмон». Основною перевагою поверхневого плазмонного резонансу є можливість спостереження змін комплексного показника заломлення, які відбуваються біля поверхні чутливої поверхні сенсора. Таким чином, будь-яке фізичне явище на поверхні, що призводить до зміни показника заломлення, може бути використано для отримання відгуку. Взаємодії між молекулами впливають на поширення поверхневих плазмонів, що призводить до зміни їх характеристик, які виражаються у зміні кута мінімуму характеристики відбиття і показника заломлення в приповерхневому шарі. Вимірювальні прилади на основі цього явища мають високу чутливість, швидкодію і можливість використання малих проб досліджуваного газоподібної речовини, що важливо для контролю наявності летючих компонентів в повітрі робочих приміщень, зокрема етанолу.

Етанол ( $C_2H_5OH$ ) — одноатомний спирт, при стандартних умовах горюча, летюча, безбарвна прозора рідина. Етиловий спирт використовується як розчинник, паливо, наповнювач у спиртових термометрах і як дезінфікуючий засіб [41].

Сучасна промислова технологія отримання етилового спирту з харчової сировини включає наступні стадії:

- Підготовка і подрібнення крохмалистої сировини - зерна (насамперед - жита, пшениці), картоплі, кукурудзи і т.п.
- Ферментація – ферментативне розщеплення крохмалю до зброджуваних цукрів. Для цих цілей застосовуються рекомбінантні препарати альфа-амілази, отримані біоінженерним шляхом – глюкамілаза, амілосубтілін.
- Бродіння – відбувається накопичення в бразі спирту завдяки бродінню дріжджів цукрів.
- Брагоректифікації – здійснюється на розгінних колонах.

При достатньому доступі повітря етанол горить (за рахунок кисню) світлим блакитним полум'ям, утворюючи термінальні продукти окислення – діоксид вуглецю і воду



**Прилади і обладнання:** прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон», ПК із програмним забезпеченням, набір газових сумішей, насос Pump-02 (рис. 4.1).

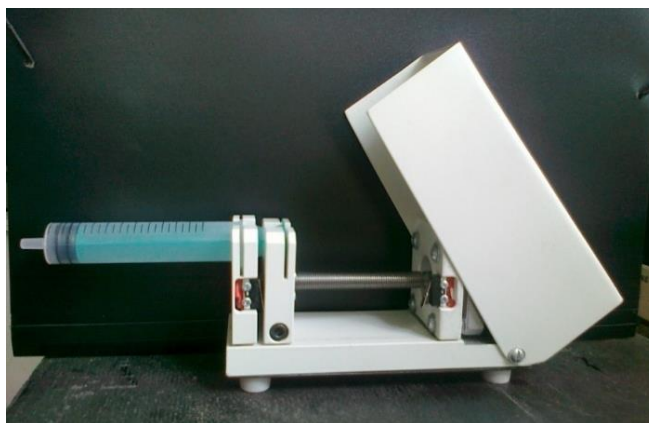


Рис. 4.1. Насос Pump-02

У приладі на основі поверхневого плазмонного резонансу передбачено використання двох типів призми – для рідких та газоподібних речовин. Відповідно, для вимірювання мінімального кута плазмонного резонансу парів спирту використовується призма для газоподібних середовищ марки К8-50 зі скла типу «крон» (рис. 4.2). Скло цієї призми має показник заломлення  $n_D = 1,52$ . Робочий кут призми К8-50 складає  $50^\circ$ .



Рис. 4.2. Зовнішній вигляд призми марки оптичного скла К8-50°

Принцип роботи ППР-приладів полягає у визначенні зміни показника заломлення досліджуваної речовини, шляхом вимірювання зсуву мінімуму характеристики відбиття ППР. Для роботи з газоподібними середовищами основним режимом роботи є режим Slope без механічного сканування по куту. У цьому режимі чутливість приладу в значній мірі визначається формою характеристики відбиття ППР і вибором робочої точки на ній.


Програмне забезпечення приладу включає засоби вибору робочої точки, що забезпечує роботу в режимі максимальної чутливості. Передбачена також функція автоматичного пошуку оптимальної робочої точки.

### **Завдання на лабораторну роботу**

В роботі використовується прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон», комп'ютер із відповідним програмним забезпеченням та набір парів газів.

1. Знайти кут мінімуму характеристики відбиття плазмонного резонансу при певних концентраціях парів спирту (кількість проб та концентрацію парів в них задає викладач).
2. Знайти показник заломлення для кожної концентрації.
3. Розрахувати похибки вимірювань.
4. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### **Порядок виконання роботи**

1. Провести калібрування «Плазмон». Натиснути кнопку  та зачекати проведення автоматичного калібрування.
2. Отримати певну концентрацію парів спирту в ємності насоса. Для цього через силіконовий конектор з'єднати ємність насоса із ємністю проби. Виставити на насосі швидкість перекачування 3000 мкл\хв. Концентрацію отримувати пропорційно додаючи повітря, приймаючи концентрацію у ємності проби за 100%.
3. Запустити вимірювання в режимі Slope/Difference, вибравши відповідні пункти в меню налаштувань. Запустити пари спирту в кювету, використовуючи насос. Виміряти рівень відгуку (різниця між значенням до заміщення речовини (повітря) у вимірювальній кюветі і після заміщення (концентрація парів)).
4. Продути повітрям кювету, ввести іншу концентрацію парів спирту в кювету та виміряти рівень відгуку при зміні концентрації.
5. Результати вимірювань занести в таблицю 4.1.
6. Розрахувати похибки вимірювань (додаток А) при  $p=0,95$ .

Таблиця 4.1. Результати вимірювань

	Повітря	Концентрація парів		Повітря	Концентрація парів
№ п/п	$n_1$	$n_2$	...	$n_{n-2}$	$n_{n-1}$
1					
2					
...	...	...	...	...	...
n					
$\bar{n}$					
$\Delta_d$					
Відгук			...		

### Звіт по лабораторній роботі

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Таблиця результатів вимірювань.
3. Розрахунки результатів вимірювань з поясненням дій.
4. Висновки.

### Контрольні запитання

1. Що таке плазмонний резонанс?
2. Навести короткі фізичні властивості етанолу.
3. Описати способи отримання етилового спирту.
4. Особливості вимірювання газових середовищ на приладі «Плазмон».
5. В чому полягає основна відмінність режиму Slope від Multiple?

## Лабораторна робота №5:

### Визначення оптичного показника заломлення соняшникової олії

**Мета роботи:** навчитися визначати показник заломлення соняшникової олії за допомогою приладу на основі плазмонного резонансу.

#### Теоретичні відомості

Олія – будь-яка речовина, яка є рідиною при температурі навколишнього середовища і не змішується з водою, але може змішуватися з іншими оліями і органічними розчинниками. Це загальне визначення включає в себе рослинні олії і жири, летючі ефірні масла, терпентинову олію (сирець скипидару), мастило, нафтохімічні масла (солярове масло, мінеральна олія) і синтетичні олії [42].

За хімічним складом олії – це тригліцериди вищих ненасичених карбонових кислот. Як домішки, в оліях присутні білки та вода (які зумовлюють каламутність нерафінованої олії), а також деякі ліпіди (фосфоліпіди, воски), каротини, токофероли, хлорофіл, а також вуглеводи, мінеральні речовини та ін. Домішки каротинів та хлорофілу обумовлюють забарвлення олій: жовте, янтарне, коричневе, зеленувате. Олії нерозчинні у воді, розчиняються в неполярних розчинниках, а також в ацетоні та у спирті.

При контакті з киснем або при нагріванні до 250-300 °С повітря деякі рослинні олії піддаються окислювальній полімеризації (висихають) утворюючи плівки. Ця здатність до висихання використовується у виробництві лакофарбових матеріалів [43].

За ступенем полімеризації олії ділять на висихаючі, напіввисихаючі і невисихаючі. Висихаючі олії (гліцероли насичених кислот з двома або більше подвійними зв'язками): льняна, конопляна, тунгова, перилова. Якщо їх нанести тонким шаром на будь-яку поверхню – на повітрі вони перетворюються в еластичну суху плівку.

До напіввисихаючих олій відносять соняшкову, соєву, макову олії. У цих олій таке перетворення потребує довшого часу, а плівка буває більш липкою і не такою тривкою, як у висихаючих олій.

Невисихаючими оліями є кокосова та пальмова. Вони зовсім не утворюють плівки.

**Прилади і обладнання:** прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон», ПК із програмним забезпеченням, ємності з досліджуваною речовиною.

Оптичні показники заломлення олії та спиртів значно відрізняються від показника заломлення води. Тому в якості модельної речовини, з



найближчим до олій показником заломлення, будемо використовувати гліцерин.

Для вимірювання мінімального кута плазмонного резонансу олії використовується призма для рідких середовищ марки F1-65 зі скла типу «крон» (рис. 5.1). Скло цієї призми має показник заломлення 1,61. Робочий кут призми марки оптичного скла F1-65 складає  $65^\circ$ .

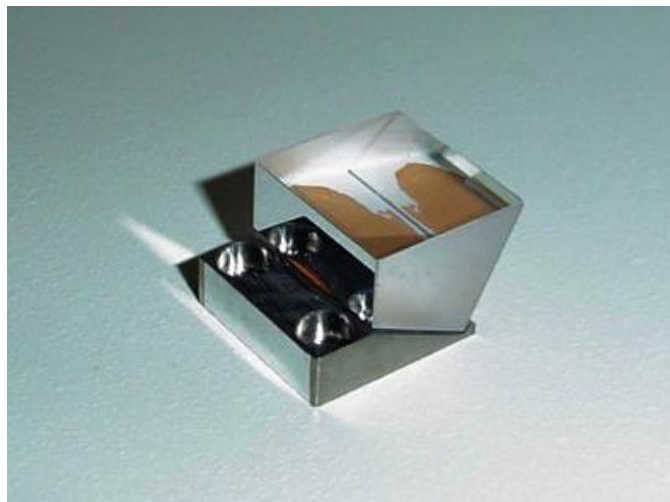





Рис. 5.1. Призма марки оптичного скла F1-65°

### Завдання на лабораторну роботу

В роботі використовується прилад на основі поверхневого плазмонного резонансу «Плазмон», ПК із відповідним програмним забезпеченням, зразки еталонної рідини (гліцерин) та набір олій.

1. Знайти кут мінімуму плазмонного резонансу олії.
2. Знайти показник заломлення олії.
3. Розрахувати похибки вимірювань.
4. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### Порядок виконання роботи

1. Провести калібрування «Плазмон», натиснувши кнопку  та зачекати проведення автоматичного калібрування.
2. Додати олію в один канал кювети, а в другий – еталонний розчин для порівняння. Додавати рідини до повного заповнення кювети.
3. Виміряти кут мінімуму плазмонного резонансу олії. Для цього натиснути на кнопку , а потім провести серію вимірювань, вибравши пункт на панелі інструментів  Multiple mode .

4. Визначити показник заломлення олії, виходячи із експериментальних даних. Для цього потрібно переключитись на відповідне вікно із графіком зміни показника заломлення.
5. Результати вимірювань занести в таблицю 5.1.
6. Розрахувати похибки вимірювань (додаток А) при  $p=0,95$ . Представити результат вимірювання як  $\bar{x} \pm \Delta_d$ ;  $p$ .

Таблиця 5.1. Результати вимірювань показника заломлення олії.

№ п/п	$n_1$	$n_2$
1		
2		
...	...	...
$n$		
$\bar{n}$		
$\Delta_d$		

### Звіт по лабораторній роботі

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Таблиця результатів вимірювань.
3. Розрахунки результатів вимірювань з поясненням дій.
4. Висновки.

### Контрольні запитання

1. Плазмонний резонанс. Умови спостереження та збудження.
2. Що таке олія?
3. Який хімічний склад олії?

## Лабораторна робота №6:

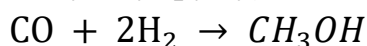
### Визначення відгуку сенсора ППР-приладу на насичені пари метанолу та ацетону для плівок політетрафторетилену

**Мета роботи:** навчитися визначати відгук сенсора на насичені пари метанолу та ацетону за допомогою приладу на основі плазмонного резонансу, що складається з чутливого елемента з наночаром золота та з додатковим наночаром політетрафторетилену.

#### Теоретичні відомості

На оточуюче середовище здійснюється постійний антропогенний вплив, який несе екологічну загрозу. На особливу увагу заслуговує контроль забруднення повітря шкідливими речовинами. До таких речовин відносяться випаровування розчинників, горючі гази та шкідливі речовини, серед них повітряні суміші парів ацетону та метанолу, які будуть досліджені в даній роботі.

Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) — найпростіший одноатомний спирт, безбарвна рідина зі слабким спиртовим запахом. Вперше метанол був виявлений в 1661 році Робертом Бойлем при вивченні продуктів перегонки дерева, тому названий ще як деревний спирт. Сучасний метод отримання — каталітичний синтез з оксиду карбону (II) і водню (температура 250 °С, тиск 7 Мпа, каталізатор суміш оксидів цинку і купруму):



Метиловий спирт — отруйна речовина, що діє на нервову і судинну системи людини. При потраплянні в організм людини 10 мл метанолу може призвести до важкого отруєння, до сліпоті; попадання 25—30 мл метанолу призводить до смертельного випадку. Метиловий спирт застосовується у виробництві формальдегіду, також його використовують у лакофарбовій промисловості. Крім того, його застосовують як добавку до рідкого палива для двигунів внутрішнього згорання та для переетерифікації рослинних олій у біодизель [44].

Ацетон ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) – безбарвна летка рідина з характерним запахом. Найстаріший метод промислового виробництва ацетону полягав у сухій перегонці ацетату кальцію, який утворюється при нейтралізації вапном деревного оцту, який утворюється при коксуванні деревини. Ацетон є цінним промисловим розчинником та отримав широке застосування у виробництві лаків, вибухових речовин, лікарських засобів. Він є вихідною сировиною в численних хімічних синтезах. Ацетон є одним з продуктів метаболізму у живих організмах, зокрема, у людини. Він є одним із компонентів так званих

ацетонових тіл, яких в крові здорової людини міститься вкрай мало, однак при патологічних станах (тривале голодування, важке фізичне навантаження, важка форма цукрового діабету) їх концентрація може значно підвищуватися і досягати 20 ммоль/л (кетонемія). В Україні ацетон, відповідно до Постанови Кабінету Міністрів від 5 грудня 2012 р. N 1129 «Про затвердження переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів», є прекурсором, стосовно якого встановлюються заходи контролю. Таким же заходам контролю підлягають речовини, що містять не менш як 50% ацетону. При вдиханні протягом тривалого часу ацетон накопичується в організмі. Токсичний ефект залежить і від концентрації, і від часу дії. Повільне виділення з організму збільшує можливості хронічного отруєння [45].

Перевищення гранично допустимої дози шкідливих речовин у повітрі стає загрозою безпеки життєдіяльності людини. Для запобігання негативних наслідків необхідно досліджувати стан повітряного середовища, тому існує потреба у розвитку газової сенсорики. Найбільш перспективним для сенсорики є прилади на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР-прилади) переважно побудовані на сенсорах, які складаються з чутливого елемента, який реагує на зміну в досліджуваному середовищі, та фізичного перетворювача. Чутливий елемент містить провідний тонкий шар (найчастіше золото або срібло), на поверхні якого виникають плазмони при умові порушеного повного внутрішнього відбиття зовнішнього випромінювання та співпадіння частот цього випромінювання з частотами поверхневих плазмонів. ППР-прилади мають високу чутливість до низьких концентрацій досліджуваних речовин, що дозволяє застосовувати їх у якості прецизійних аналітичних приладів для досліджень в газовій сенсорикі.

Для зменшення взаємодії досліджуваної речовини та провідного шару, взаємного впливу поверхні сенсору та досліджуваного середовища, а також з метою довготривалого використання сенсору, його додатково покривають інертним захисним шаром, наприклад, політетрафторетиленом (ПТФЕ). ПТФЕ містить атоми фтору та вуглецю, зв'язки яких сильно полярні. Так як їх дипольні моменти один одного повністю компенсують, сумарний дипольний момент макромолекули ПТФЕ дорівнює нулю. Це обумовлює дуже хороші діелектричні властивості ПТФЕ і дуже малу залежність їх від частоти і температури [46]. З погляду найбільшої чутливості та селективності тонкі плівки ПТФЕ можуть використовуватись у ППР-приладах для детектування парів органічних речовин.

**Прилади і обладнання:** ППР-прилад «Плазмон», ПК із програмним забезпеченням, чутливий елемент сенсору ППР-приладу з наночаром золота

та з додатковим наношаром ПТФЕ на його поверхні, метанол, ацетон, насос Pump-02.


У ППР-приладах передбачено використання двох типів призми – для рідких та газоподібних речовин. Відповідно, для вимірювання кута мінімуму плазмонного резонансу газоподібних середовищ використовується призма марки K8-50 зі скла типу «крон». Скло цієї призми має показник заломлення  $n_D = 1,52$ . Робочий кут призми K8-50 складає  $50^\circ$ .

### Завдання на лабораторну роботу

В роботі використовується ППР-прилад «Плазмон», ПК із відповідним програмним забезпеченням та набір парів газів.

1. Визначити відгук сенсора ППР-приладу до насичених парів метанолу та ацетону та кімнатного повітря.
2. Розрахувати похибки вимірювань.
3. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### Порядок виконання роботи

1. Встановити зразок на робочу грань скляної призми приладу «Плазмон» через імерсійну рідину (поліфеніловий ефір, показник заломлення  $n_D = 1,63025 \pm 0,0007$ ).
2. Провести калібрування приладу. Натиснути кнопку  та зачекати проведення автоматичного калібрування.
3. Запустити режим періодичного кутового сканування і одночасного запису мінімуму характеристики відбиття.
4. Ввести насичені пари в ємність насосу. Для цього через силіконовий конектор з'єднати ємність насосу із ємністю проби.
5. Через вимірювальну кювету приладу, розміщену над чутливим елементом з наношаром ПТФЕ, по черзі прокачувати кімнатне повітря, після цього насичені пари. За один цикл прокачування парів відбувається насичення, а потім - релаксаційні процеси.
6. Продути повітрям кювету, після кожного циклу вимірювання насичених парів.
7. Для кожної досліджуваної речовини записати 10 резонансних кривих. Визначити кутове положення мінімуму  $\theta_{min}$  для кожної резонансної кривої характеристики відбиття. Розрахувати похибки вимірювань (додаток А) при  $p=0,95$ . Представити результат вимірювання як  $\bar{x} \pm \Delta_d$ ; р.

7. Визначити відгук сенсора ППР-приладу до насичених парів метанолу та ацетону.

Таблиця 6.1. Результати вимірювань кута мінімуму плазмонного резонансу

	Повітря	Пари ацетону	Повітря	Пари метанолу
№ п/п	$\theta_{min 1}$	$\theta_{min 2}$	$\theta_{min n-2}$	$\theta_{min n-1}$
1				
2				
...	...	...	...	...
n				
$\bar{n}$				
$\Delta_d$				
Відгук				

### Звіт по лабораторній роботі

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Таблиця результатів вимірювань.
3. Розрахунки результатів вимірювань з поясненням дій.
4. Висновки.

### Контрольні запитання

1. Чим небезпечний метанол?
2. Де використовують ацетон?
3. Чому в роботі використовується чутливий елемент з додатковим шаром ПТФЕ?
4. Особливості вимірювання газових середовищ ППР-приладом.

## Лабораторна робота №7:

### Оцінка невизначеності за характеристиками поверхневого плазмонного резонансу для досліджуваної речовини

**Мета роботи:** розрахувати та оцінити значення дійсної складової діелектричної проникності та її невизначеностей за виміряними рефрактометричними характеристиками поверхневого плазмонного резонансу для дистильованої води.

#### Теоретичні відомості

Поверхневий плазмонний резонанс виникає на межі поділу двох діелектричних середовищ з різними показниками заломлення  $N$ , між якими знаходиться тонка металева або напівпровідникова плівка з високою провідністю, причому товщина цієї плівки  $d$  набагато менша за довжину хвилі  $\lambda$  цього світла. Плазмонний резонанс виникає саме в тонкій провідній плівці при умові, що світло є поляризованим у площині падіння і проекція хвильового вектора цього світла на поверхню плівки рівна хвильовому вектору поверхневого плазмону. Змінюючи кут падіння ми змінюємо величину хвильового вектору падаючого світла, таким чином перелаштовуючи частоту цього світла  $\omega_\gamma$  для досягнення умови резонансу з частотою поверхневого плазмону  $\omega_{sp}$ .

Зміна показників заломлення діелектричних середовищ змінює умови розповсюдження поверхневого плазмону, що викликає як зміну її частоти  $\omega_{sp}$  так і її амплітуди. Це призводить до зміни кутового положення резонансного кута  $\theta_{min}$ . Поверхневий плазмон має найбільшу чутливість саме на поверхні провідного шару і вона зменшується так само за експонентою, як і напруженість його електричного поля.

Графік залежності інтенсивності відбитого світла (або коефіцієнта відбиття  $R$ ) від кута його падіння  $\theta$  має вигляд параболічного провалу з чітко вираженим мінімумом  $R_{min}$  при певному куті  $\theta_{min}$ . Кутова залежність інтенсивності світла  $R(\theta)$ , відбитого від поверхні чутливого елемента, є основною вихідною характеристикою приладу.

Значення показника заломлення досліджуваної речовини (аналіту) пов'язане зі значенням мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$  через параметри елементів оптичної схеми приладу, як показники заломлення чутливого елемента, призми повного внутрішнього відбиття та досліджуваного середовища і т. д. Під час вимірювання зсуву мінімуму  $R(\theta)$  виникає похибка вимірювання, яка впливає на чутливість приладу. Склад та товщина чутливого елемента впливають на форму характеристики відбиття  $R(\theta)$ , змінюючи її ширину, крутизну схилів, інтенсивність відбитого світла в

мінімумі та його кутове положення. Роздільна здатність поворотного механізму, що включає кроковий двигун та редуктор, впливає на абсолютну механічну похибку вимірювання кута мінімуму характеристики відбиття  $R(\theta)$ . Зміна температури викликає зміну оптичних параметрів чутливого елемента та елементів оптичної схеми приладу, змінюючи їх показники заломлення. В даній роботі температурний вплив максимально мінімізується, оскільки прилад при вимірюванні поміщається в термостатичний бокс.

Поверхневий плазмон виникає при одночасному виконанні таких умов:

- 1) світло, яке падає на поверхню металу, має бути поляризованим;
- 2) електричний вектор електромагнітної хвилі світла лежить в площині падіння, а магнітний вектор паралельний поверхні металу чутливого елемента;
- 3) проекція хвильового вектору фотонів світла  $k_x$  на площину металевої плівки чутливого елемента дорівнює хвильовому вектору поверхневих плазмонів  $k_p$ .

Умова рівності хвильових векторів записується у вигляді:

$$\frac{2\pi}{\lambda} N_p \sin \theta = k_p \sqrt{\frac{\varepsilon_M N^2}{\varepsilon_M + N^2}} \quad (7.1)$$

де  $N$  — показник заломлення досліджуваного середовища,  $N_p$  - показник заломлення призми,  $\lambda$  – довжина хвилі світла,  $\theta$  – кут падіння світла на металеву плівку, в якій збуджуються поверхневі плазмони,  $\varepsilon_M$  - комплексна діелектрична проникність металу.

Показник заломлення пов'язаний з діелектричною проникністю середовища. Діелектрична функція в оптичному частотному діапазоні зв'язана із показником заломлення світла співвідношенням:

$$\varepsilon(\omega) = (N + i\kappa)^2 \quad (7.2)$$

де  $\kappa$  — коефіцієнт затухання світла.

У випадку, коли затухання мінімальне (світло розповсюджується в прозорому середовищі),

$$\varepsilon(\omega) = N^2 \quad (7.3)$$

У металах діелектрична стала має від'ємне значення за рахунок коливання плазми вільних електронів. Діелектрична проникність чутливого шару на поверхні призми ППР-приладів визначається як

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i, \quad (7.4)$$

де  $\varepsilon_r$  та  $\varepsilon_i$ , відповідно, дійсна та уявна складові діелектричної проникності  $\varepsilon$ .

Дійсна складова діелектричної проникності визначається за формулою



$$\varepsilon_r = \frac{\sqrt{\varepsilon_p} \cdot \sin(\theta_{min})}{1 - \sqrt{\varepsilon_p} \cdot \sin(\theta_{min})}, \quad (7.5)$$

де  $\varepsilon_p$ - діелектрична проникність призми,  $\theta_{min}$ - кут мінімуму характеристики відбиття ППР.

Уявна складова діелектричної проникності визначається за формулою

$$\varepsilon_i = \frac{W \sqrt{\varepsilon_p} \cdot (1 + \sqrt{R_{min}}) \varepsilon_r (\varepsilon_r + 1)}{2 \cos(\theta_{min})}, \quad (7.6)$$

де  $W$  – ширина резонансної кривої,  $R_{min}$ - мінімум коефіцієнту відбиття.

Показник заломлення призми  $N_p = \sqrt{\varepsilon_p}$ . В даній роботі ми будемо оцінювати дійсну складову діелектричної проникності.

### ***Відомості для обробки результатів вимірювання***

Оцінка невизначеності, що характеризує точність методу вимірювання називається апріорною, її визначають:

а) під час розроблення методики вимірювання з метою регламентування приписаної невизначеності в усіх, передбачених методикою, умовах вимірювання;

б) за відсутності методики або приписаного значення невизначеності – перед вимірюванням, для оцінки можливої невизначеності.

Підґрунтям апріорного оцінювання невизначеності є теорія ймовірності, яка дозволяє досліджувати і описувати закони розподілу випадкових величин.

Оцінка невизначеності для конкретних результатів вимірювання є апостеріорною, її визначають безпосередньо після вимірювання, за конкретних умов, за певною методикою із застосуванням конкретних типів засобів вимірювальної техніки. Підґрунтям апостеріорного оцінювання невизначеності є методи математичної статистики, які можна використати для оцінки міри розсіювання результатів багатократних спостережень.

Невизначеність результату вимірювання відображає відсутність точного знання значення вимірюваної величини. Результат вимірювання (після внесення поправки) може бути максимально близьким до значення вимірюваної величини (і тому мати дуже малу похибку), навіть якщо він має велику невизначеність. Таким чином, невизначеність результату вимірювання не можна плутати з невідомою похибкою, що залишилась [47].

Стандартна невизначеність — невизначеність результату вимірювання, виражена як його стандартне (середнє квадратичне) відхилення.

По типу оцінювання невизначеності поділяють на:

- невизначеності типу  $A$  ( $u_a$ ) — невизначеності результату вимірювання, оцінені шляхом статистичного аналізу результатів повторних спостережень;
- невизначеності типу  $B$  ( $u_b$ ) — оцінені нестатистичними методами.

Стандартна невизначеність типу  $A$  може бути розрахована як статистична оцінка стандартного відхилення середнього арифметичного ( $S_{\bar{x}}$ ) за формулою

$$U_A(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (7.7)$$

де  $\bar{x}$  середнє арифметичне значення результатів вимірювання (додаток А).

При оцінюванні невизначеності за типом  $B$ , якщо немає додаткової інформації, припускаємо, що відхилення від номіналу описується рівномірним законом розподілу  $U_B = \Delta/\sqrt{3}$ .

Коефіцієнт чутливості виражає ступінь впливу вхідної величини на зміну вихідної величини та розраховується як часткова похідна для кожного параметру  $c_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}$ . Вклад невизначеності у вимірювання визначається як добуток стандартної невизначеності на коефіцієнт чутливості

$$u_i(y) = |c_i| u(x_i). \quad (7.8)$$

### Завдання на лабораторну роботу

В роботі використовується ППР-прилад «Плазмон», ПК із відповідним програмним забезпеченням та набір парів газів.

1. Знайти кути мінімуму плазмонного резонансу.
2. Розрахувати похибки вимірювань та виконати розрахунок та оцінку параметрів дійсної складової діелектричної проникності та її невизначеностей.
3. Скласти бюджет невизначеності.
4. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### Порядок виконання роботи

1. За допомогою приладу Plasmon 6 записати характеристики відбиття ППР для дистильованої води. Визначити кути мінімуму характеристик відбиття ППР  $\theta_{min}$  та записати у таблицю 7.1. Перевести значення кутів із градусів в радіани ( $\pi$  рад =  $180^\circ$ ).
2. Визначити  $\bar{x}$ ,  $D(x)$ ,  $S_x$ ,  $S_{\bar{x}}$  для вимірюваної величини  $\theta_{min}$  (додаток А).

3. По формулі для дійсної частини діелектричної проникності (7.5) розрахувати її значення, а також середнє значення та записати у таблицю 1. Показник заломлення призми відповідно до табличних даних  $N_p = 1,6085045$ ,  $\Delta N_p = \pm 0,0001645$  - похибка призми, яка вказана в документації.

Таблиця 7.1. Виміряні значення

№	$\theta_{min}, \text{град.}$	$N_p$	$\theta_{min}, \text{рад.}$	$\epsilon_r$
1				
2				
...	...	....	....	...
30				
$\bar{x}$				
$D(x)$		-		-
$S_x$		-		-
$S_{\bar{x}}$		-		-

4. Розрахувати коефіцієнти чутливості для величин  $N_p$  та  $\theta$  як часткові похідні. Коефіцієнт чутливості для  $N_p$  призми:

$$c_{Np} = \frac{\sin \theta}{1 - Np \cdot \sin \theta} + Np \frac{\sin \theta^2}{(1 - Np \cdot \sin \theta)^2} \quad (7.9)$$

Коефіцієнт чутливості для  $\theta$ :

$$c_{\theta} = Np \frac{\cos \theta}{1 - Np \cdot \sin \theta} + Np^2 \frac{\sin \theta}{(1 - Np \cdot \sin \theta)^2} \cos \theta \quad (7.10)$$

На основі формалізму статистичного аналізу виконати розрахунок та оцінку параметрів дійсної складової діелектричної проникності та її невизначеностей. Скласти бюджет невизначеності. Під складанням бюджету невизначеності розуміється короткий формалізований виклад процедури оцінювання невизначеності вимірювання у вигляді таблиці 7.2.

Таблиця 7.2. Бюджет для дійсної частини ефективної діелектричної проникності

Величина	Розмірність	Середнє	Стандартна невизначеність	Тип оцінювання	Коефіцієнт чутливості	Вклад
		Оцінка				
$\theta$	радіани			A		
$N_p$	-			B		
Результат	$\epsilon_r$		-	-	-	

### Звіт по лабораторній роботі

1. Короткі теоретичні відомості.
2. Таблиця результатів вимірювань.
3. Розрахунки результатів вимірювань з поясненням дій.
4. Висновки.

### Контрольні запитання

1. Для чого використовується оптична схема з геометрією Кречмана?
2. Як визначається діелектрична проникність та які складові вона містить?
3. Що називають стандартною невизначеністю типу B?
4. Що називається коефіцієнтами чутливості?
5. Що відображає невизначеність результату вимірювання?

## Лабораторна робота №8:

### Моделювання характеристики відбиття при поверхневому плазмонному резонансі

**Мета роботи:** розрахувати методом математичного моделювання значення кута мінімуму характеристики відбиття при поверхневому плазмонному резонансі для рідких середовищ з різним показником заломлення.

#### Теоретичні відомості

При умові падіння на тонкий провідний шар  $p$ -поляризованого світла під кутом більшим за кут повного внутрішнього відбиття зі сторони більш оптично густішого середовища стає можливим спостереження явища ППР. Якщо протилежна сторона провідного шару контактує з досліджуваним оптично менш щільним середовищем (аналітом), то електричне поле електромагнітної хвилі проникає в аналіт, але лише на відстань, не більшою за довжину хвилі світла. Зміна в аналіті викликає зміну характеристики відбиття, яка є залежністю інтенсивності випромінювання (коефіцієнта відбиття) від кутів падіння цього випромінювання.

При резонансному поглинанні енергії випромінювання поверхневими плазмонами реєструється мінімум інтенсивності на характеристиці відбиття при певному куті. Для визначення мінімуму характеристики відбиття при ППР можна виконати математичне моделювання цієї характеристики, використовуючи формули Френеля і математичний формалізм матриць розсіювання Джонса [48], на основі методики [49, 50]. Теоретична характеристика відбиття  $R(\theta)$  будується для багатошарової системи “прозора підкладка (скло) – металева плівка – діелектрик (досліджуване середовище)” і  $p$ -поляризоване монохроматичне падаюче випромінювання. Характеристику відбиття  $R(\theta)$  розраховують як функцію кута падіння. Для дослідження відбиття і пропускання поляризованого світла багатошаровою плівкою, розташованою між напівнескінченними середовищем і підкладкою, при похилому падінні використовується  $2 \times 2$  матриця розсіювання  $S$  (8.1) для багатошарової планарної структури [48], що складається з 1, 2, 3, ...,  $j$ ,  $m$  рівнобіжних шарів, розміщених між двома напівнескінченними середовищами: навколишнім середовищем (0) і підкладкою ( $m+1$ ). Приймаємо, що середовища лінійні, однорідні і ізотропні, комплексний показник заломлення  $j$ -го шару дорівнює  $N_j$ , а його товщина  $d_j$ . Показники заломлення середовища і підкладки  $N_0$  і  $N_{m+1}$ .

$$S = I_{10} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)} \quad (8.1)$$

Матриця розсіювання визначається як добуток матриць для межі поділу  $I_{ab}$  між сусідніми шарами  $a$  і  $b$  та матриць відповідних шарів  $L$  [48] (8.2).

$$I_{ab} = \begin{bmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{bmatrix} \quad L = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix} \quad (8.2)$$

де,  $r_{ab}$  – коефіцієнт відбиття для відповідної межі поділу;  
 $\beta_j$  – фазова товщина відповідного шару (8.3) [48];

$$\beta = 2 N_j \pi \frac{d}{\lambda} \cos \theta_j \quad (8.3)$$

$N_j = n_j - ik_j$  означає комплексний коефіцієнт заломлення шару, що розглядається,  $\theta_j$  – кут падіння всередині  $j$ -го шару,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $d_j$  – товщина шару. Інтегральний коефіцієнт відбиття Френеля шаруватої структури для  $p$ -поляризації визначається елементами першого стовпця матриці розсіювання (8.4) [48]:

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \quad (8.4)$$

Френелівські коефіцієнти відбиття і пропускання для границі розподілу, що фігурують у виразі (8.2), повинні бути розраховані, виходячи зі значень комплексних показників заломлення розглянутих середовищ, що утворюють границю розділу, і значень кута падіння на границі цих середовищ. Останній можна знайти, послідовно застосовуючи закон Снеліуса (8.5) [48].

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = \dots = N_j \sin \phi_j = \dots = N_{m+1} \sin \phi_{m+1} \quad (8.5)$$

Використовуючи вираз для інтегрального коефіцієнту відбиття  $R_p$ , можна на основі чисельного моделювання побудувати характеристику відбиття  $R(\theta)$ .

Переважає більшість приладів використовують призмий метод збудження поверхневих плазмонів з використанням геометрії Кречмана, оптична схема якої складається з джерела випромінювання, призми, чутливий елементу з наночаром провідного матеріалу і фотоприймачем [5]. Чисельне моделювання характеристики відбиття  $R(\theta)$  буде виконане за вихідними параметрами оптичної схеми приладу «Плазмон», який використовує геометрію Кречмана для збудження поверхневих плазмонів, на основі багаточарової моделі, котра описує проходження світла від лазера до фотоприймача через «напівпентапризма (скло) – металевий шар (золото) – аналіт».

### Завдання на лабораторну роботу

1. Набрати в програмі MathCAD алгоритм розрахунку мінімуму характеристики відбиття при ППР (додаток Б).
2. Знайти кут мінімуму характеристики відбиття плазмонного резонансу.
3. Скласти звіт про лабораторну роботу.

### Порядок виконання роботи

У якості моделі розглядаємо оптичну систему з плоскопаралельного шару з оптичними параметрами  $n$ ,  $k$ ,  $d$  (Таблиця 8.1) для довжини хвилі лазера  $\lambda = 650$  нм і температури  $20^\circ\text{C}$  [51, 52]. Схема збудження ППР, побудована за геометрію Кречмана з призмою повного внутрішнього відбиття, яка має показник заломлення  $n_p$ , представляє собою перший шар у вигляді напівнескінченного середовища. Другий шар – металевий шар у якому збуджуються поверхневі плазмони з параметрами  $n_m$ ,  $k_m$ ,  $d_m$ . Третій шар – досліджуване середовище.

Таблиця 8.1. Оптичні параметри елементів моделі

Назва шару	$n$	$k$	$d$ , нм
Призма (Ф1-65)	1,608445	-	-
Металевий шар, Au	0,17703	3,7722	50
Досліджуване середовище (вода)	1,3317	-	-

1. Задати структуру моделі оптичної системи в програмі MathCAD (додаток Б), використовуючи параметри з таблиці 8.1.
2. Визначити кут мінімуму характеристики відбиття  $\theta_{\min}$  на основі чисельного аналізу.
3. Змінити показник заломлення аналіту з кроком 0,001, зробивши 10 вимірювань кута мінімуму характеристики відбиття.

4. Побудувати графік залежності кута мінімуму характеристики відбиття  $\theta_{\min}$  від показника заломлення  $n$  досліджуваних речовин.

8.2. Таблиця результатів вимірювань.

№	$\theta_{\min}$ , кут. град.	Показник заломлення, $n$
1		
2		
...		
N		

**Звіт по лабораторній роботі**

1. Таблиця результатів вимірювання.
2. Графік залежності кута мінімуму характеристики відбиття від показника заломлення досліджуваних речовин.
3. Висновки.

**Контрольні запитання**

1. Що таке характеристика відбиття при ППР?
2. Як зміни в аналіті впливають на характеристику відбиття?
3. Яким чином будується теоретична характеристика відбиття?
4. Для якої оптичної схеми виконано математичне моделювання характеристики відбиття при ППР у даній роботі?
5. Які оптичні параметри використовуються для побудови характеристики відбиття?



## Література

1. Лебедева Т. С. Реализация волноводных сенсоров на тонкопленочных структурах нанопористый анодный оксид алюминия-алюминий/ Т.С. Лебедева, Ю.Д. Минов, П.И. Сутковой, Ю.А. Фролов, П.Б. Шпилевой// Комп'ютерні засоби, мережі та системи. - 2015. - № 14. - С. 60-67.
2. Piliarik M. Surface plasmon resonance biosensing / M. Piliarik, H. Vaisocherova, J. Homola // Methods Mol Biol.- 2009. – 503. – pp. 65-88.
3. SPR-слайды [Електронний ресурс] — Режим доступу: <http://plasmon.org.ua/2017/01/12/spr-слайды>.
4. Вакарюк Т.Є. Використання поруватих плівок SiO<sub>x</sub> в сенсорах на основі поверхневого плазмонного резонансу / Т.Є. Вакарюк, Ю.С. Громовой, В.А. Данько, Г.В. Дорожинський, С. А. Зиньо, І.З. Індутний, А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенін, Р.В. Христосенко, П. Є. Шепелявий // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2013. – № 48. – С.89-95.
5. Дорожинський Г.В Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу/ Г.В. Дорожинський, В.П.Маслов, Ю.В.Ушенін. — Київ: НТУУ «КПІ» Видавництво «Політехніка», 2016. — 264 с.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
7. Дмитрук Н. Л., Литовченко В. Г., Стрижевский В. Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. - Киев: Наук. думка, 1989. - 375 с.
8. Болеста І. Поверхневі плазмон-поляритони // Електроніка та інформаційні технології. – 2012. – № 2. – С. 3–26.
9. Фізичні основи поляриметрії високої інформативної здатності: монографія / Г. В. Бекетов, О. С. Климов, І. Є. Матяш та ін.; під ред. Б.К. Сердеги. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – С. 184-218.
- 10.Sommerfeld A. Ueber die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen langs eines Drahtes // Ann. der Physik und Chemie. - 1899. - Vol.303. - P. 233-290.
- 11.Zenneck J. Uber die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen langs einer ebenen Leiterflache und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie // Ann. der Physik. - 1907. - Vol. 328. - P. 846-866.
- 12.Wood R. W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum // Philysophical magazine. - 1902. - Vol.4 - P. 396-402.

13. Fano U. The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves) // JOSA. - 1941. - Vol. 31. - P. 213-222.
14. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films // Phys. Rev. - 1957. - Vol. 105. - P. 874-881.
15. Powell C. J. Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminium and magnesium / C. J. Powell, J. B. Swan // Physical Review. - 1960. - Vol. 18.
16. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films // Phys. Rev. - 1957. - Vol. 105. - P. 874-881.
17. Ritchie R. H. Surface-plasmon resonance effect in grating diffractions / R. H. Ritchie, T. E. Arakawa, J. J. Gowan, R. N. Hamm // Phys. Rev. Lett. - 1968. - Vol. 21. - P. 1530-1533.
18. Kretschmann E. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light / E. Kretschmann, H. Raether // Z. Naturforsch. - 1968. - Vol. A23. - P. 2135-2136.
19. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection // Zeitschrift für Physik. - 1968. - Vol. 216. - P. 398-410.
20. Kretschmann E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen // Zeitschrift für Physik. - 1971. - Vol. 241. - P. 313-324.
21. Ebbesen T. W. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays / T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff // Nature. - 1998. - Vol. 391. - P. 667-669.
22. Grupp D. E., Lezec H. J., Thio T., Ebbesen T. W. Beyond the Bethe Limit: Tunable Enhanced Light Transmission Through a Single Sub-Wavelength Aperture. - 1999. - Vol. 11. - P. 860-862.
23. Degiron A. Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal / A. Degiron, H.J. Lezec, N. Yamamoto, T. W. Ebbesen // Optics Comm. - 2004. - Vol. 239. - P. 61-66.
24. Degiron A. The role of localized surface plasmon modes in the enhanced transmission of periodic subwavelength apertures / A. Degiron, T.W. Ebbesen // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. - 2005. - Vol. 7. - P. S90-S96.
25. Wannemacher R. Plasmon-supported transmission of light through nanometric holes in metallic thin films // Opt. Comm. - 2001. - Vol. 195. - P. 107-118.

26. Genet C. Light in tiny holes / C. Genet, T. W. Ebbesen // Nature. - 2007. - Vol. 445. - P. 39-46.
27. Rothenhausler B. Surface-plasmon microscopy / B. Rothenhausler, W. Knoll // Nature. - 1988. - Vol. 332. - P. 615-617.
28. Zayats A. V. Nanooptics of surface Plasmon polaritons / A. V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A. A. Maradydin // Phys. Reports. - 2005. - Vol. 408. - P. 131-314.
29. Lofas S. A novel hydrogel matrix on gold surfaces in surface plasmon resonance sensors for fast and efficient covalent immobilization of ligands / S. Lofas, B. Johnsson // J.chem.soc., chem commun.– 1990. – P. 1526-1528.
30. Lofas S. Dextran modified self-assembled monolayer surfaces for use in biointeraction analysis with surface plasmon resonance // Pure & Appl.Chem. – 1995. – Vol.67. – P. 829-834.
31. Sjolander S. Integrated fluid handling system for biomolecular interaction analysis / S. Sjolander, C. Urbaniczky // Analytical Chemistry. – 1991. – Vol.63. – P.2338-2345.
32. Lofas, S. et al. Bioanalysis with surface plasmon resonance. Sensors and Actuators B. – 1991. – Vol.5. – P.79-84.
33. Stenberg, E. et al. Quantitative determination of surface concentration of protein with surface plasmon resonance by using radiolabelled proteins. J.Colloid Interface Sci. – 1991. – Vol.143. – P.513-526.
34. Karlsson, R. et al. Kinetic analysis of monoclonal antibody-antigen interactions with a new biosensor based analytical system. Journal of Immunological Methods. – 1991. – P.229-240.
35. Князев Б. А. Поверхностные электромагнитные волны: от видимого диапазона до микроволн / Б. А. Князев, А. В. Кузьмин // Вестн. НГУ. Сер. Физика. - 2007. - Т. 2. - Вып. 1. - С. 108-121.
36. Жирнов С. В. Поверхностные поляритоны в тонком слое анизотропного сверхпроводника / С. В. Жирнов, Д. И. Семенов // Оптика и спектроскопия. - 2008. - Т. 104. - № 3. - С. 520-527.
37. Dorozinska G.V. Trends in the development of analytical devices based on surface plasmon resonance and perspective directions of their application / G.V. Dorozinska, G.V. Dorozinsky, Yu.V. Ushenin, V. P. Maslov // Scholars' Press (OmniScriptum Publishing Group) – 2018. – P.293.
38. Gridina N. Surface Plasmon resonance biosensor / N. Gridina, G. Dorozinsky, R. Khristosenko, V. Maslov, A. Samoylov, Yu. Ushenin, Yu. Shirshov // Sensors & Transducers Journal. - 2013. – Vol.149, № 2. – P.60-68.

39. Порєв, В. А. Аналітичні екологічні прилади та системи / В. А. Порєв, О. А. Дашковський, Я. Л. Миндюк. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2009. – с. 267.
40. Спосіб вимірювання показника заломлення газових середовищ [Електронний ресурс]: — Режим доступу: <http://findpatent.com.ua/patent/249/2495387.html> - Заголовок з екрану.
41. Химическая энциклопедия // М.: Советская энциклопедия, 1999. - т.5.- С. 501-503.
42. Поліщук В.М. Тваринні та рослинні жири як сировина для виробництва біодизеля (узагальнення досвіду). Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Збірник наукових праць. – 2010. - Вип.144, ч.3. - С. 122-125.
43. ДСТУ 3437-96 «Нафтопродукти. Терміни та визначення».
44. Фармацевтична енциклопедія / голова ред. ради та автор передмови В. П. Черних ; Нац. фармац. ун-т України. — 2-ге вид., переробл. і доповн. — Київ : МОРІОН, 2010. — с.1632.
45. Ацетон [Електронний ресурс]: — Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Ацетон>.
46. Майофис И. М. Химия диэлектриков. М.: Высшая школа, 1970.
47. Основи теорії невизначеності вимірювань: підручник / О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук, Є. Т. Володарський ; Вінниц. нац. техн. ун-т. - Вінниця : ВНТУ, 2015. - 229 с.
48. Аззам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет. / Р. Аззам, Н. Башара– М.: Мир, 1981. – 583 с.
49. Chegel V. I. Experimental investigations and computer modelling of the photochemical processes in Ag-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> structures using surface plasmon resonance spectroscopy / V. I. Chegel, Yu. M. Shirshov, S. O. Kostyukevich [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2001. – Vol. 4 (4). – P. 301–306.
50. P. Drude. Ellipsometrie // Ann. Phys. Chem. – 1890. – Vol.39. - P.481.
51. Yakubovsky D. I. Optical constants and structural properties of thin gold films / D. I. Yakubovsky, A. V. Arsenin, Y. V. Stebunov, D. Yu. Fedyanin, V. S. Volkov // Opt. Express. – 2017. – Vol. 25. – P.25574-25587.
52. Daimon M. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region / Daimon M., Masumura A. // Appl. Opt. – 2007. – Vol. 46. – P.3811-3820.

## Додаток А. Обробка результатів вимірювання

В разі проведення вимірювань з багаторазовими спостереженнями для  $x$  величини, одержують ряд результатів повторних спостережень  $x_1, x_2, \dots, x_n$  та обраховують середнє арифметичне значення  $\bar{x}$ .

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (\text{A.1})$$

де  $n$  — кількість результатів повторних спостережень.

Оскільки за результат багаторазових вимірювань беруть середнє значення, то важливо оцінити його дисперсію  $D(x)$ , середнє квадратичне відхилення (СКВ)  $S_x$  та СКВ середнього  $S_{\bar{x}}$ :

$$D(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (\text{A.2})$$

$$S_x = \sqrt{D(x)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (\text{A.3})$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}. \quad (\text{A.4})$$

Якщо число вимірювань  $n \leq 30$ , то довірчий інтервал випадкової похибки при заданих імовірності  $p$  і середньому квадратичному відхиленні визначається за формулою Стьюдента:

$$\Delta_d = \pm k_t S_{\bar{x}}, \quad (\text{A.5})$$

де  $k_t$  - коефіцієнт розподілу Стьюдента, який залежить від заданої ймовірності  $p$  і числа вимірювань  $n$ . При цьому  $\alpha = 1-p$ ,  $f = n-1$ . Представляють результат вимірювання як  $\bar{x} \pm \Delta_d$ ;  $p$ .

**Додаток А. Обробка результатів вимірювання (продовження)**  
**Критерій Ст'юдента  $t$**

Число ступенів свободи $f$	Рівень значимості $\alpha$			
	0,10	0,05	0,01	0,001
1	6,31	12,70	63,70	637,00
2	2,92	4,30	9,92	31,60
3	2,35	3,18	5,84	12,90
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,01	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,89	2,36	3,50	5,40
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,05	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,14	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,92	4,01
17	1,74	2,11	2,90	3,96
18	1,73	2,10	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,80	3,74
25	1,71	2,06	2,79	3,72
26	1,71	2,06	2,78	3,71
27	1,71	2,05	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,76	3,66
29	1,70	2,05	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
120	1,66	1,98	2,62	3,37
$\infty$	1,64	1,96	2,58	3,29

**Додаток Б. Алгоритм для знаходження мінімуму характеристики відбиття**

**Діапазон кутів падіння:**       $\theta_1 := 54$        $\theta_2 := 67$

**Довжина хвилі випромінювання:**       $\lambda := 650$        $\text{step} := 0.001$

$$n := \frac{\theta_2 - \theta_1}{\text{step}} \quad n = 13000 \quad i := 0..n \quad \alpha_i := \theta_1 + \text{step} \cdot i \quad j := \sqrt{-1}$$

**Призма:**       $N_0 := 1.60845$

**Металевий шар:**       $N_1 := 0.17703 + 3.7722 \cdot j$       **Товщина:**       $d_1 := 50$

**Аналіт:**       $N_2 := 1.3317$

$$\phi_0(\alpha) := \alpha \cdot 2 \cdot \frac{\pi}{360}$$

$$\beta_1(\alpha) := 2 \cdot \pi \cdot \frac{d_1}{\lambda} \cdot \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \cdot \sin(\phi_0(\alpha))^2}$$

$$\text{csF1}(\alpha) := \sqrt{1 - \left( \frac{N_0}{N_1} \cdot \sin(\phi_0(\alpha)) \right)^2}$$

$$\text{csF2}(\alpha) := \sqrt{1 - \left( \frac{N_0}{N_2} \cdot \sin(\phi_0(\alpha)) \right)^2}$$

$$r_{01p}(\alpha) := \frac{N_1 \cdot \cos(\phi_0(\alpha)) - N_0 \cdot \text{csF1}(\alpha)}{N_1 \cdot \cos(\phi_0(\alpha)) + N_0 \cdot \text{csF1}(\alpha)}$$

$$r_{12p}(\alpha) := \frac{N_2 \cdot \text{csF1}(\alpha) - N_1 \cdot \text{csF2}(\alpha)}{N_2 \cdot \text{csF1}(\alpha) + N_1 \cdot \text{csF2}(\alpha)}$$

$$I_{01}(\alpha) := \begin{pmatrix} 1 & r_{01p}(\alpha) \\ r_{01p}(\alpha) & 1 \end{pmatrix}$$

$$I_{12}(\alpha) := \begin{pmatrix} 1 & r_{12p}(\alpha) \\ r_{12p}(\alpha) & 1 \end{pmatrix}$$

$$L_1(\alpha) := \begin{pmatrix} \exp(-\beta_1(\alpha) \cdot i) & 0 \\ 0 & \exp(\beta_1(\alpha) \cdot i) \end{pmatrix}$$

**Додаток Б. Алгоритм для знаходження мінімуму характеристики відбиття (продовження)**

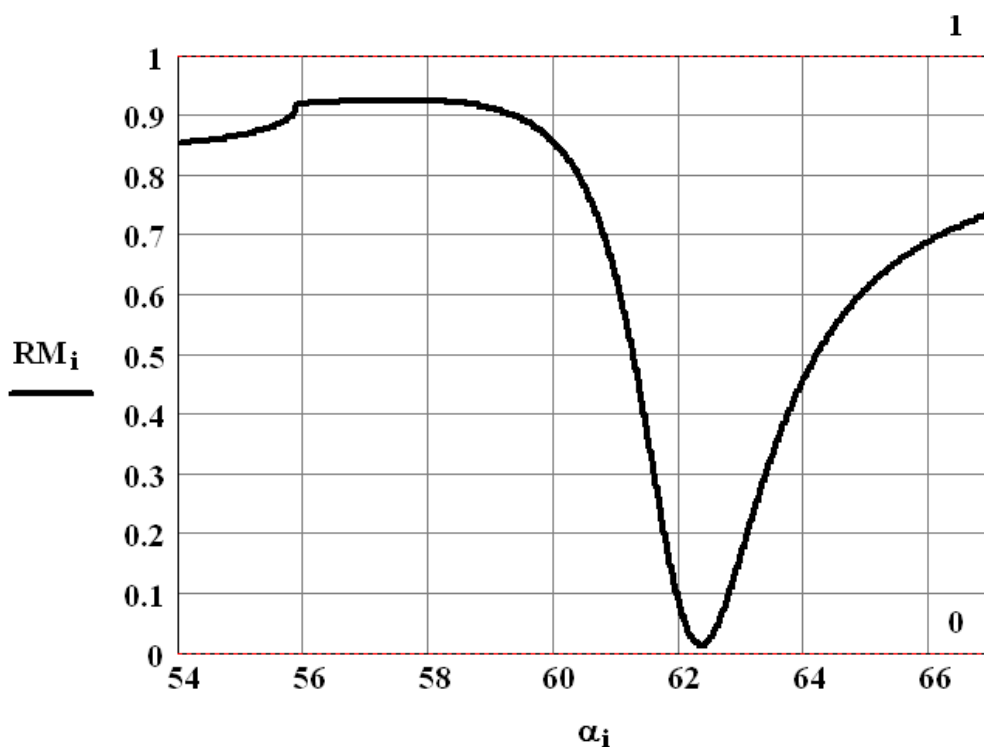
$$S(\alpha) := I12(\alpha) \cdot L1(\alpha)$$

$$S(\alpha) := I01(\alpha) \cdot L1(\alpha) \cdot I12(\alpha)$$

$$Rp(\alpha) := \frac{S(\alpha)_{1,0}}{S(\alpha)_{0,0}} \quad R(\alpha) := (|Rp(\alpha)|)^2 \quad RM_i := R(\alpha_i)$$

$$RMmin := \min(RM) \quad AM_i := \text{if}(RM_i - RMmin, 0, \alpha_i)$$

$$AMmin := \max(AM) \quad RMmax := \max(RM)$$



$$AMmin = 62.33$$

$$RMmax = 0.92485$$

$$RMmin = 0.012089$$