

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ДОРОЖИНСЬКА ГАННА ВАСИЛІВНА

УДК 681.2.08, 538.975, 544.72, 53.08

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПІДВИЩЕННЯ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА НА
ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ**

152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка

15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Г. В. Дорожинська

Науковий керівник:

Маслов Володимир Петрович, доктор технічних наук, професор,
лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Дорожинська Г. В. Підвищення метрологічних характеристик сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 «Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертація присвячена підвищенню метрологічних характеристик оптичного сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) при використанні комплексного підходу, що включає вдосконалення конструкції сенсора та методу визначення резонансного кута. Аналітичний метод на основі явища ППР використовується для дослідження фізико-хімічних та біохімічних реакцій у рідких та газоподібних середовищах. Сенсори на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР-сенсори) складаються з чутливого елемента та фізичного перетворювача. Чутливий елемент реагує на зміну показника заломлення досліджуваної речовини, внаслідок зміни концентрації певної її складової або товщини адсорбованого на його поверхню нанорозмірного шару. Фізичний перетворювач формує на виході ППР-сенсора різницю потенціалів, пропорційну зміні показника заломлення. Чутливий елемент таких сенсорів є високопровідним металевим шаром, товщиною від 10 до 100 нанометрів, який розташований на діелектричній підкладинці, що має показник заломлення більший за показник заломлення досліджуваного середовища. При опроміненні металевого шару зі сторони підкладинки р-поляризованим монохроматичним світлом під кутом більшим за критичний виникає резонанс частоти падаючого світла з плазмонною частотою вільних електронів у металі, внаслідок чого на межі метал-діелектрик виникає поверхнева оптична хвиля – поверхневий плазмон.

Більшість існуючих ППР-сенсорів побудовані за оптичною схемою з використанням призми для забезпечення умов повного внутрішнього відбиття (схема Кречмана). На призму через імерсійну рідину для забезпечення оптичного контакту встановлюють діелектричну підкладку з металевим шаром. Для досягнення резонансних умов виконується зміна кута падіння світла зі сторони призми на межу діелектрик-метал. У цьому випадку резонанс частот виникає при певному куті падіння світла – резонансному куті, а відгуком ППР-сенсора є зсув кутового положення мінімуму резонансної характеристики відбиття, яка представляє собою графік залежності інтенсивності відбитого світла від кута його падіння. При цьому визначення точного кутового положення мінімуму характеристики відбиття, а саме резонансного кута, як до зміни показника заломлення досліджуваного середовища, так і після є важливою метрологічною задачею, яка потребує вирішення, оскільки збільшення похибки вимірювання цього кута підвищує похибку величини відгуку ППР-сенсора та суттєво знижує достовірність результатів дослідження.

Метою дисертаційної роботи є підвищення метрологічних характеристик сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу шляхом вдосконалення конструкції та методу визначення резонансного кута.

Доповнено наукові дані щодо важливості врахування впливу шорсткості поверхні металевої плівки та додаткового діелектричного шару на вимірювання резонансного кута ППР-сенсорами та визначено функції перетворення для таких сенсорів. Розроблено алгоритм розрахунку невизначеності вимірювання резонансного кута. Проаналізовано існуючі методи визначення резонансного кута та визначено їх недоліки та переваги. Особлива увага приділена методу середньої лінії та найпоширенішими методами апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів. Оцінено абсолютну похибку вимірювання резонансного кута з використанням теоретичних характеристик відбиття цими методами при зміні таких параметрів досліджуваного середовища як: показник заломлення, температура, а також довжина хвилі випромінювання. Також в роботі досліджено точність визначення резонансного кута різними методами при зміні

товщини додаткового діелектричного шару, зміні шорсткості металевої поверхні та скляної поверхні призми ППР-сенсора.

Вдосконалено метод визначення резонансного кута. Було встановлено, що розроблений метод є менш залежним від зміни форми резонансної характеристики відбиття, на відміну від більшості існуючих методів. Зміна форми характеристики відбиття проявляється у її розширенні та зростанні інтенсивності відбитого світла в її мінімумі, що є наслідком зміни величини показника заломлення та температури досліджуваного середовища при проходженні фізико-хімічних та біохімічних реакцій. Розроблений метод було порівняно з методом середньої лінії та методами апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів. Для цього було проведене чисельне моделювання характеристик відбиття, використовуючи формули Френеля і математичний формалізм матриць розсіювання Джонса для перевірки функціонування методу за умов зміни довжини хвилі випромінювання, зміни показника заломлення, температури досліджуваного середовища, зміни товщини додаткового шару та шорсткості поверхні. За результатами моделювання для чутливого елемента з додатковим діелектричним шаром було встановлено, що абсолютна похибка вимірювання резонансного кута для вдосконаленого методу була у 9 разів менша, ніж для методу середньої лінії, який в свою чергу дозволяє зменшити абсолютну похибку щонайменше в 2,5 рази у порівнянні з методами апроксимації поліномом.

Особливістю явища ППР також є те, що частота поверхневого плазмону та швидкість його загасання, при розповсюдженні вздовж межі метал-досліджуване середовище, залежать не тільки від зміни показника заломлення на поверхні чутливого елемента, а й від шорсткості поверхні металу, яка контактує з досліджуваним середовищем. Стан металевої поверхні в свою чергу залежить від технології формування металевого шару на діелектрику, а також від стану поверхні самої діелектричної скляної підкладки, який визначається технологією її обробки. Скляна підкладка оптично узгоджена з призмою ППР-сенсора та призначена для багаторазового використання призми.

Для встановлення впливу технології обробки поверхні підкладинки чутливого елемента було порівняно найпоширеніший метод обробки оптичних скляних поверхонь (механічне фінішне полірування) із вперше застосованим для обробки підкладинок ППР-сенсорів – методом електронно-променевої обробки. Даний метод, на відміну від існуючих, таких як механічне полірування, йонна обробка та хімічне полірування, не змінюють поверхневого складу матеріалу підкладинки та не створюють дефектного порушеного приповерхневого шару. На скляну поверхню з середньоквадратичною шорсткістю поверхні від 5 нм і більше методом термічного випаровування у вакуумі було нанесено металевий шар. Внаслідок електронно-променевої обробки скляних підкладинок чутливих елементів ППР-сенсорів, які пройшли попередньо механічну обробку, було зменшено шорсткість поверхні металевого шару в 3 рази з 4,67 нм до 1,64 нм, що зменшило півширину характеристики відбиття майже в 2 рази з 0,453 град. до 0,867 град., і як наслідок зменшило абсолютну похибку визначення резонансного кута в 3 рази з 1,8 кут.сек. до 0,58 кут.сек. вдосконаленим методом. При цьому характеристика відбиття зсунулась у сторону менших кутів на 0,34 градуси, що розширило діапазон вимірювання ППР-сенсора. Збільшено чутливість по інтенсивності в 1,5 рази через збільшення глибини проникнення поля поверхневого плазмону у досліджуване середовище.

Одним з відомих напрямків підвищення чутливості ППР-сенсорів є підвищення адсорбційної здатності поверхні металевого шару. Для цього чутливі елементи покривають зі сторони досліджуваного середовища додатковими діелектричними шарами органічного чи неорганічного походження з розвиненою поверхнею. Це особливо актуально у сенсорах газоподібних середовищ, адсорбція яких у порах суттєво підвищує величину відгуку. До найпоширеніших недоліків ППР-сенсорів з такими покриттями, слід віднести низьку відновлювальну здатність після адсорбції, зниження з часом рівня відгуку та деградацію покриття через його руйнування, особливо після взаємодії з агресивними середовищами.

Для підвищення чутливості ППР-сенсора до газоподібних середовищ у якості додаткового діелектричного покриття було застосовано нанометровий шар політетрафторетилену, осаджений на металевий шар. Було проведено експериментальне дослідження вдосконаленого сенсора з шаром політетрафторетилену різної товщини від 5 до 50 нм при взаємодії з насиченими парами розчинників: метанолу, етанолу, ацетону та ізопропанолу. За результатами експерименту було встановлено, що максимальне збільшення чутливості у 2,8 рази забезпечила товщина політетрафторетилену 30 нм. Аналіз поверхні такого сенсора за допомогою атомно-силової мікроскопії дозволив встановити, що причиною зростання чутливості стало збільшення площі поверхні взаємодії з досліджуваним середовищем.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Удосконалено метод визначення резонансного кута, який на відміну від відомих, враховує вплив зміни інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу, що дало змогу підвищити точність його визначення у 9 разів при збільшенні товщини додаткового діелектричного верхнього шару в нанометровому діапазоні.

2. Набула подальшого розвитку фізико-математична модель сенсора, яка містить додатковий діелектричний верхній шар з врахуванням шорсткості перехідних шарів в нанометровому діапазоні, що дозволило розробити метод точнішого визначення резонансного кута.

3. Вперше встановлено вплив зміни в нанометровому діапазоні шорсткості скляних підкладинок сенсора при електронно-променевої обробці їх поверхні на зміну чутливості внаслідок збільшення крутизни схилів резонансної характеристики відбиття, що дозволило підвищити чутливість по інтенсивності в 1,5 рази.

4. Набуло подальшого розвитку дослідження впливу на чутливість сенсора товщини та топології додаткового діелектричного верхнього шару, що дозволило встановити залежність між площею поверхні взаємодії з

досліджуваним середовищем та чутливістю сенсора та обрати оптимальну товщину шару.

Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному:

1. Вперше запропоновано метод визначення резонансного кута, який полягає в визначенні цього кута як точки перетину осі кутів падіння світла та лінії, що проходить через середини відрізків між еквірівневими точками на схилах характеристики відбиття, та зміщення цієї характеристики на величину значення інтенсивності в її мінімумі, що дало можливість зменшити похибку вимірювання резонансного кута щонайменше у 5,5 рази.

2. Вдосконалено спосіб виготовлення сенсорів, який включає електронно-променеву обробку скляних, попередньо механічно полірованих, підкладинок, що дало можливість збільшити чутливість та зменшити похибку вимірювання резонансного кута щонайменше у 3 рази.

3. Розроблено сенсор для аналізу газоподібних середовищ з додатковим шаром політетрафторетилену з оптимальною товщиною (30 нм), що забезпечує підсилення відгуку до насичених парів розчинників щонайменше у 2,8 рази, у порівнянні з аналогічним сенсором без додаткового шару.

Результати досліджень, проведених в роботі, є перспективними для застосування у промисловості, в науковій діяльності та в навчальному процесі. Розглянуто практичне застосування вдосконаленого високочутливого ППР-сенсора з додатковим шаром політетрафторетилену у газовій сенсоричі. Вдосконалений метод визначення резонансного кута дозволяє зменшити похибку вимірювання при дослідженні біологічних взаємодій, оскільки цей метод менш чутливий до змін коефіцієнта поглинання світла чи адсорбції тонких поглинаючих шарів. Результати досліджень підтверджені відповідними актами використання.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, метрологічні характеристики, чисельний метод, резонансний кут, мінімум характеристики відбиття, чутливість, додатковий шар, шорсткість.

SUMMARY

Dorozhynska H.V. Improvement of metrological characteristics of the sensor based on surface plasmon resonance phenomenon. - Qualifying scientific work, the manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy on speciality 152 "Metrology and Information-Measuring technology". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to increase of metrological characteristics of the optical sensor based on surface plasmon resonance phenomenon (SPR) at use of the complex approach including improvement of a design of the sensor and a method of definition of a resonant angle. Analytical method based on SPR phenomenon is used to study physicochemical and biochemical reactions in liquid and gaseous media. Sensors based on surface plasmon resonance (SPR-sensors) consist of a sensitive element and a physical transducer. The sensitive element responds to changes in the refractive index of the test substance, due to changes in the concentration of a certain component, or the thickness of the nano-layer adsorbed on its surface. The physical transducer generates a difference of electrical potential at the output of the SPR sensor, proportional to the change in the refractive index. The sensitive element of such sensors is a high-conductivity metal layer, 10 to 100 nanometers thick, which is located on a dielectric substrate having a refractive index greater than the refractive index of the test medium. When the metal layer is irradiated from the substrate side with p-polarized monochromatic light at an angle greater than critical, the frequency of incident light resonates with the plasmon frequency of free electrons in the metal, as a result of which a surface optical wave - surface plasmon - is formed at the metal-dielectric interface. Most of the existing SPR sensors are built on an optical scheme using a prism to provide conditions of total internal reflection (Kretschman's scheme) on which through an immersion fluid to ensure optical contact set a dielectric substrate with a metal layer. To achieve resonant conditions, the angle of incidence of light from the prism to the dielectric-metal boundary is changed. In this case, the

resonance of frequencies occurs at a certain angle of incidence of light - resonant angle, and the response of the SPR sensor is a shift of the angular position of the minimum resonant reflection characteristic, which is a graph of the intensity of reflected light from its angle of incidence. In this case, determining the exact angular position of the minimum reflection characteristics, namely the resonant angle, both before and after the refractive index of the studied medium is an important metrological problem that needs to be solved, because increasing the measurement error increases the response error and reduces the reliability of the study results.

The aim of the dissertation is to increase the metrological characteristics of the sensor based on the phenomenon of surface plasmon resonance by improving the design and method of determining the resonance angle.

The scientific data on the importance of taking into account the influence of the surface roughness of the metal film and the additional dielectric layer on the measurement of the resonance angle by SPR sensors are supplemented and the transformation functions for such sensors are determined. An algorithm for calculating the uncertainty of resonance angle measurement has been developed. The existing methods of determining the resonance angle are analyzed and their disadvantages and advantages are determined. Particular attention is paid to the most common methods, namely: the method of approximation by polynomials of 2nd and 3rd degrees, as well as the method of the middle line. The absolute error of resonance angle measurement is estimated using the theoretical characteristics of reflection by these methods when changing such parameters of the studied medium as: refractive index, temperature, as well as the wavelength of radiation. The paper also investigates the accuracy of determining the resonance angle by different methods when changing the thickness of the additional dielectric layer, and changing the roughness of the metal surface and the glass surface of the prism of SPR sensor.

The method of determining the resonant angle has been improved. It was found that the developed method is less dependent on the change in the shape of the resonant reflection characteristic, in contrast to most existing methods. The change in the shape of the reflection characteristics is manifested in its expansion and increase

in the intensity of reflected light in its minimum, which is a consequence of changes in the refractive index and temperature of the studied medium during physicochemical and biochemical reactions. The developed method was compared with the middle line method and the most common methods of approximation by polynomials of 2nd and 3rd degrees. To do this, numerical modeling of reflection characteristics was performed using Fresnel formulas and mathematical formalism of Jones scattering matrices to test the method under the conditions of changing the wavelength of radiation, changes in refractive index, temperature of the medium, changes in additional layer thickness and surface roughness. According to the simulation results for the sensitive element with an additional dielectric layer, it was found that the absolute error of resonance angle measurement for the advanced method was 9 times less than for the midline method, which in turn reduces the absolute error by at least 2.5 times compared with polynomial approximation methods.

The peculiarity of the SPR phenomenon is also that the frequency of the surface plasmon and its rate of attenuation, when propagating along the metal-medium medium, depend not only on the change in refractive index on the surface of the sensing element, but also on the surface roughness of the metal contacting the medium. The condition of the metal surface in turn depends on the technology of forming a metal layer on the dielectric, as well as on the condition of the surface of the dielectric glass substrate, which is determined by the technology of its processing. The glass substrate is in optical contact with the prism of the SPR sensor and is designed for multiple use of the prism.

To establish the influence of the technology of surface treatment of the substrate of the sensitive element, the most common method of treatment of optical glass surfaces (mechanical finishing polishing) was compared with the first used for the treatment of SPR sensor substrates - the method of electron beam treatment. This method, in contrast to existing ones, such as mechanical polishing, ion processing and chemical polishing, does not change the surface composition of the substrate material and does not create a defective disturbed near-surface layer. A metal layer was

applied to a glass surface with a root mean square surface roughness of 5 nm or more by thermal evaporation in vacuum. As a result of electron beam treatment of glass substrates of sensitive elements of SPR sensors, which have undergone pre-machining, the surface roughness of the metal layer was reduced by 3 times from 4.67 nm to 1.64 nm, which reduced the half-width of the reflection characteristic by almost 2 times from 0.453 deg. to 0.867 deg., and as a consequence reduced the absolute error of determining the resonant angle in 3 times from 1.8 arc.sec. up to 0.58 arc.sec. for the advanced method. At the same time, the reflection characteristic shifted towards smaller angles by 0.34 degrees, which expanded the measurement range of the SPR sensor. The sensitivity in intensity is increased by 1.5 times due to the increase in the depth of penetration of the surface plasmon field into the studied medium.

One of the known ways to enhance the sensitivity of SPR sensors is to increase the adsorption capacity of the surface of the metal layer. To do this, the sensitive elements are covered on the side of the test medium with additional dielectric layers of organic or inorganic origin with a developed surface. This is especially true in gaseous media sensors, the absorption of which in the pores significantly increases the magnitude of the response. The most common disadvantages of SPR sensors with such coatings include low reproducibility after absorption, reduced over time, the level of response and degradation of the coating due to its destruction, especially after interaction with aggressive media.

To increase the sensitivity of the SPR sensor to gaseous media, a nanometer layer of polytetrafluoroethylene deposited on a metal layer was used as an additional dielectric coating. An experimental study of an advanced sensor with a layer of polytetrafluoroethylene of different thickness from 5 to 50 nm when interacting with saturated pairs of solvents: methanol, ethanol, acetone and isopropanol. According to the results of the experiment, it was found that the maximum increase in sensitivity by 2.8 times was provided by the thickness of polytetrafluoroethylene at 30 nm. Analysis of the surface of such a sensor using atomic force microscopy revealed that

the reason for the increase in sensitivity was an increase in the surface area of interaction with the studied medium.

The scientific novelty of the obtained results is as follows:

1. Improved the method of determining the resonance angle, which, in contrast to the known methods, takes into account the effect of changing the intensity in the minimum reflection characteristics of the sensor based on surface plasmon resonance, which increased the accuracy of its determination by 9 times increasing the thickness of the additional dielectric upper layer in the nanometer range.

2. The physico-mathematical model of the sensor, which contains an additional dielectric upper layer taking into account the roughness of the transition layers in the nanometer range, was further developed, which allowed developing a method for more accurate determination of the resonance angle.

3. For the first time the influence of the change in the nanometer roughness range of the sensor glass substrates during electron beam treatment of their surface on the change in sensitivity due to the increase in the slope of the resonant reflection characteristics, which increased the sensitivity by 1.5 times

4. The study of the influence on the sensitivity of the thickness sensor and the topology of the additional dielectric upper layer was further developed, which allowed finding the relationship between the surface area of interaction with the studied medium and the sensitivity of the sensor to choose the optimal layer thickness.

The practical significance of the results is as follows:

1. For the first time proposed a method of determining the resonant angle, which consists in determining this angle as the point of intersection of the axis of angles of incidence of light and a line passing through the midpoints of segments between equivalent points on the slopes of the reflection characteristic, and shifting this characteristic which made it possible to reduce the measurement error of the resonance angle by at least 5.5 times.

2. Improved method of manufacturing sensors, which includes electron beam treatment of glass, pre-mechanically polished, substrates, which allowed to increase

the sensitivity and reduce the measurement error of the resonant angle at least 3 times.

3. Developed a sensor for the analysis of gaseous media with an additional layer of polytetrafluoroethylene with an optimal thickness (30 nm), which enhances the response to saturated solvent vapors at least 2.8 times, compared with a similar sensor without an additional layer.

The results of research conducted in the work are promising for use in industry, research and educational process. The practical application of an advanced high-sensitivity SPR sensor with an additional layer of polytetrafluoroethylene in a gas sensor is considered. The improved method of determining the resonance angle allows reducing the measurement error in the study of biological interactions, because this method is less sensitive to changes in the light absorption coefficient or adsorption of thin absorbing layers. The research results are confirmed by the relevant acts of use.

Key words: surface plasmon resonance, metrological characteristics, numerical method, resonance angle, minimum reflection characteristics, sensitivity, additional layer, roughness.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Dorozinska H.V., Maslov V.P., Ushenin Yu.V., Dorozinsky G.V., Kudryavtsev A.A. New method for determining the angular position of the light reflection intensity minimum observed in surface plasmon resonance // Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS), Vol. 3 Issue 3, (2017), 1514-1518. (ISSN: 2458-925X, Країна: Туреччина, індексується в наукометричних базах Google Scholar, Arxiv, ResearchGate, Scirus, getCITED). Здобувачем визначено вплив довжини хвилі випромінювання на точність визначення резонансного кута.
2. Дорожинська Г.В., Дорожинський Г. В., Ляпін О. М., Маслов В. П. Стан та проблеми розробки чутливих елементів приладів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу // Оптоелектроника и полупроводниковая техника, № 52, (2017), 37-49. (ISSN: друковане - 0233-7577, наукове видання України, категорія Б, спеціальність 152, індексується в Google Scholar). Здобувачем проведено огляд існуючих конструкторсько-технологічних рішень удосконалення сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу.
3. Maslov V.P., Ushenin Yu.V., Dorozinsky G.V., Dorozinska H.V. Trends in the development of analytical devices based on surface plasmon resonance and perspective directions of their application // Scholars' Press (OmniScriptum Publishing Group), 2018, 293 p. ISBN: 978-620-2-31164-9. (Монографія, ISBN: 978-620-2-31164-9). Здобувачем проведено огляд існуючих напрямів вдосконалення сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу та написано 4 розділ.
4. Dorozinska H.V., Turu T.A., Markina O.M., Dorozinsky G.V., Maslov V.P. Influence of Temperature on the Measuring Accuracy of Devices Based on Surface Plasmon Resonance Phenomenon // Modern Instrumentation, Vol. 7, (2018), 1-10. (ISSN: 2165-9257, Країна: США, індексується в

наукометричних базах *Google Scholar, CrossRef, Worldcat, NSTL та ін.*)
Здобувачем проведено аналіз сучасного стану технічних рішень та методів по зменшенню впливу температурного фактору.

5. Vashchenko V.A., Yatsenko I.V., Kovalenko Yu.I., Kladko V.P., Gudymenko O.Yo, Lytvyn P.M., Korchovyi A.A., Mamykin S.V., Kondratenko O.S., Maslov V.P., Dorozinsky G.V., Dorozinska H.V. Effect of electron-beam treatment of sensor glass substrates for SPR devices on their metrological characteristics // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, Vol.22, № 4, (2019), 444-451. (ISSN: друковане - 1560-8034 електронне - 1605-6582, наукове видання України, категорія А, спеціальність 152, індексується в наукометричних базах SCOPUS, Index Copernicus, DOAJ, Google Scholar, CrossRef, Worldcat та ін.). Здобувачем проведена обробка вимірних даних та визначено оптичні константи гетероструктур.
6. Дорожинська Г.В., Дорожинський Г.В., Маслов В.П., Гриценко К.П., Коломзаров Ю.В., Литвин П.М., Дорошенко Т.П. Особливості застосування додаткового нанощару політетрафторетилену у сенсорах на основі явища поверхневого плазмонного резонансу // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*, № 54, (2019), 88-95. (ISSN: друковане - 0233-7577, наукове видання України, категорія Б, спеціальність 152, індексується в Google Scholar). Здобувачем проведено вимірювання та визначено основні рефрактометричні характеристики зразків з додатковим шаром.
7. Дорожинська Г.В. Моделювання чутливості сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу з додатковим верхнім нанощаром політетрафторетилену // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*, № 54, (2019), 126-133. (ISSN: друковане - 0233-7577, наукове видання України, категорія Б, спеціальність 152, індексується в Google Scholar).
8. Дорожинська Г.В. Аналіз методів визначення мінімуму характеристики відбиття під час поверхневого плазмонного резонансу // *Наукові праці*

Вінницького національного технічного університету, № 1, (2020), 1-7. <https://doi.org/10.31649/2307-5376-2020-1-1-7>. (ISSN: 2307-5376, наукове видання України, категорія Б, спеціальність 152, індексується в Google Scholar).

9. Дорожинська Г.В. Оцінка ефективності чисельних методів для обробки результатів вимірювання вдосконаленим ППР-сенсором // Вісник Вінницького Політехнічного Інституту, № 2, (2020), 7-13. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-149-2-7-13>. (ISSN: друковане - 1997-9266 електронне - 1997-9274, наукове видання України, категорія Б, спеціальність 152, індексується в Google Scholar).

Наукові праці апробаційного характеру

10. Дорожинська Г.В., Маслов В.П., Дорожинський Г.В. Новий метод для визначення кутового положення мінімуму інтенсивності відбитого світла при поверхневому плазмонному резонансі // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ – 2018». Збірник тез. – Київ, Україна. – **2-4 квітня, 2018**. – с. 85-86. *Здобувачем визначено вплив довжини хвилі випромінювання на точність визначення резонансного кута.*
11. Дорожинська Г.В. Моделювання чутливості сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу з додатковим шаром політетрафторетилену // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛІШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ – 2019». Збірник тез. – Київ, Україна. – **3-5 квітня, 2019**. – с. 55-56
12. Maslov V., Ushenin Yu., Klestova Z., Blotskaya O., Yushchenko A., Dorozinsky G., Dorozinska H. Development high sensitivity sensors based on surface plasmon resonance phenomenon // IEEE 39th International conference on electronics and nanotechnology – Kyiv, Ukraine. – **16-18 April, 2019**. – p. 249-252. (Матеріали конференції проіндексовані в базах Scopus, Web of Science, Google Scholar та ін.). *Здобувачем проаналізовано основні впливи на чутливість сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.*

13. Маслов В.П., Литвин П.М., Коломзаров Ю.В., Ушенін Ю.В., Дорожинський Г.В., Дорожинська Г.В. Застосування політетрафторетилену в газових сенсорах на основі явища поверхневого плазмонного резонансу // XX Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та електронні технології: СІЕТ». Збірник тез. – Одеса, Україна. – **27-31 травня, 2019.** – С.126-127.
Здобувачем проведено вимірювання та визначено основні характеристики зразків з додатковим шаром.
14. Maslov V., Yatsenko I., Kladko V., Dorozinsky G., Gudymenko O. Dorozinska H. Improvement of sensor glass substrates for surface plasmon resonance devices // IEEE 40th International conference on electronics and nanotechnology – Kyiv, Ukraine. – **22-24 April, 2020.** – p. 81-84.
(Матеріали конференції проіндексовані в базах Scopus, Web of Science, Google Scholar та ін.). Здобувачем проведений аналіз впливу електронно-променевої обробки на фізичні характеристики поверхні скляної підкладки ППР-сенсора.
- Праці, які додатково відображають наукові результати**
15. Дорожинська Г.В., Дорожинський Г.В., Коломзаров Ю.В., Гриценко К.П., Ушенін Ю.В., Маслов В. П. Прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ // Патент України на КМ № 126835 від **10.07.2018**, бюл. №13, заявка № u 2018 00324 від 11.01.2018. *Здобувачем запропоновано діапазон товщини додаткового шару політетрафторетилену на поверхні ППР-сенсора.*
16. Дорожинська Г.В., Дорожинський Г.В., Маслов В.П. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів // Патент України на КМ №142356 від **25.05.2020**, бюл. №10, заявка № u 2020 00497 від 28.01.2020. *Здобувачем запропоновано метод визначення резонансного кута.*

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
SUMMARY.....	8
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	14
ЗМІСТ	18
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ	30
1.1. Явище поверхневого плазмонного резонансу в сенсориці	30
1.2. Особливості конструкції сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу	33
1.3. Основні метрологічні характеристики сенсорів	42
1.4. Перспективні напрямки практичного застосування сенсорів.....	50
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	53
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА ТА ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ РЕЗОНАНСНОГО КУТА	54
2.1. Невизначеність вимірювання резонансного кута	54
2.2. Аналіз резонансної характеристики відбиття та методів визначення її мінімуму	63
2.3. Вплив додаткового шару та шорсткості в багатошаровій структурі сенсора на вимірювання	72
2.3.1. Аналіз шорсткості в багатошаровій структурі сенсора	72
2.3.2. Вплив додаткового діелектричного шару на вимірювання	82
2. 4. Вдосконалення методу визначення резонансного кута	87
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	91
РОЗДІЛ 3. ВДОСКОНАЛЕНИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ.....	93

3.1. Електронно-променева обробка скляної підкладки сенсора	93
3.2. Вдосконалена конструкція сенсора з додатковим шаром політетрафторетилену.....	111
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	118
РОЗДІЛ 4. ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ВДОСКОНАЛЕНИХ СЕНСОРА ТА МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ РЕЗОНАНСНОГО КУТА.....	120
4.1. Газовий сенсор з додатковим шаром політетрафторетилену для детектування газоподібних речовин	120
4.2. Експериментальне дослідження вдосконаленого методу визначення резонансного кута	126
4.3. Перспективи практичного застосування вдосконаленого сенсора в промисловості та навчальному процесі.....	135
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	138
ВИСНОВКИ	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	143
Додаток А. Алгоритм вдосконаленого методу визначення резонансного кута	160
Додаток Б. Акт впровадження від КП СПБ «Арсенал»	162
Додаток В. Акт впровадження від ДП «Антонов»	163
Додаток Г. Акт впровадження від Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.....	164
Додаток Д. Акт впровадження в навчальний процес Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія

МСЛ – метод середньої лінії

ППР – поверхневий плазмонний резонанс

ПВВ – повне внутрішнє відбиття

ПТФЕ – політетрафторетилен

R – коефіцієнт відбиття світла від межі двох середовищ

$R(\theta)$ – характеристика відбиття або залежність коефіцієнта відбиття світла від кута його падіння θ

S_R – чутливість по інтенсивності R, чутливість сенсора на основі ППР при фіксованому куті падіння

S_θ – чутливість сенсора на основі ППР при вимірюванні кутового зсуву θ_{\min}

XRR – рентгенівська рефлектометрія (x-ray reflectometry)

XRD – рентгенівська дифрактометрія (x-ray diffraction)

λ – довжина хвилі

θ_{\min} – резонансний кут на характеристиці відбиття $R(\theta)$.

ВСТУП

Актуальність теми. В аналітичному приладобудуванні широко поширені оптичні сенсори, що мають високу точність вимірювання та швидкодію. Основними вимогами до них є покращення метрологічних характеристик, забезпечення експресності вимірювання. Для потреб медичних, біохімічних досліджень, для досліджень у нанорозмірних масштабах використовують оптичні сенсори, принцип роботи яких заснований на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Сенсори на основі ППР складаються з чутливого елемента та фізичного перетворювача, який формує на виході сенсора різницю потенціалів пропорційну зміні приповерхневого показника заломлення. ППР виникає у тонкому провідному шарі з негативною діелектричною проникністю, який розташований на прозорій діелектричній підкладці, який у найпростішому випадку і є чутливим елементом. Дослідження фізико-хімічних та біохімічних реакцій у рідких та газоподібних середовищах виконується шляхом визначення зміни показника заломлення, концентрації, товщини адсорбованого нанорозмірного шару на поверхні чутливого елемента ППР-сенсора, з якою ці середовища контактують. ППР-сенсори забезпечують можливість вивчення фізичних та фізико-хімічних процесів у нанорозмірних шарах у реальному часі та не потребують використання маркерів та флуоресцентних міток для досліджуваної речовини. Основними сучасними напрямками вдосконалення ППР-сенсорів є підвищення їх чутливості, точності вимірювання та розширення областей їх застосування. Актуальність цього напряму досліджень підтверджується постійним зростанням кількості публікацій в області плазмоніки та ППР-біосенсоріки.

Значний вклад у розвиток ППР-сенсорів внесли такі закордонні вчені як А. Otto, Е. Kretschmann, Н. Raether, В. Liedberg, J. Homola, W. Knoll, В.М. Агранович, вітчизняні вчені Ю.М. Ширшов, М.Л. Дмитрук, Ю. В. Ушенін, Б.А. Снопко, В. І. Чегель, І.Д. Войтович та ін. Поряд зі створенням нових методів і засобів вимірювань важливим завданням є розвиток їх метрологічного

забезпечення. Основні метрологічні характеристики ППР-сенсорів описав у своїх працях J. Homola та ін. ППР-сенсори використовуються переважно для вивчення біологічних взаємодій на поверхні чутливого елемента з врахуванням величезної кількості параметрів, що впливає на точність вимірювання. Проте в більшості наукових праць, присвячених метрологічному забезпеченню вимірювань ППР-сенсорами, питанню точності вимірювань приділено недостатньо уваги.

У ППР-сенсорах з призмовим методом збудження поверхневих плазмонів з фіксованою довжиною хвилі здійснюється вимірювання характеристики відбиття, яка є залежністю інтенсивності випромінювання, відбитого тонким провідним шаром, від кута його падіння. Основною вимірюваною величиною є резонансний кут – кут при якому реєструється мінімум інтенсивності відбитого світла на характеристики відбиття. При цьому визначення точного кутового положення мінімуму характеристики відбиття, тобто резонансного кута, як до зміни показника заломлення досліджуваного середовища, так і після є важливою задачею, яка потребує вирішення, оскільки збільшення похибки вимірювання цього положення підвищує похибку величини відгуку ППР-сенсора та суттєво знижує достовірність результату дослідження різноманітних реакцій. Існують різні методи визначення резонансного кута. Для детектування низьких концентрацій домішок у газоподібних та рідких середовищах, а також виявлення найменш помітних змін в результаті біологічних взаємодій на поверхні ППР-сенсора необхідно підвищувати точність визначення положення мінімуму характеристики відбиття.

Особливістю явища ППР також є те, що частота поверхневого плазмону та швидкість його загасання, при розповсюдженні вздовж межі метал-досліджуване середовище, залежать не тільки від зміни показника заломлення на поверхні чутливого елемента, а й від нанощорсткості поверхні металу, яка контактує з досліджуваним середовищем. Стан металевої поверхні в свою чергу залежить від технології формування металевого шару на діелектричній підкладинці, а також від стану поверхні самої підкладинки, яка визначається

технологією її обробки (механічної, хімічної, тощо). Традиційні методи обробки поверхні підкладинки впливають на її хімічний склад та оптичні характеристики. Тому актуальним напрямком є встановлення впливу технології її обробки на точність визначення резонансного кута і величину відгуку, який визначає чутливість ППР-сенсора, яка як і точність є основними метрологічними характеристиками. На момент дослідження в літературі не було відомостей про електронно-променеву обробку скляних підкладинок ППР-сенсорів, яка б могла мінімізувати вплив методу обробки та забезпечити суттєве зменшення нанощорсткості поверхні. Тому було запропоновано застосовувати саме електронно-променеву обробку скляних підкладинок ППР-сенсорів для підвищення основних метрологічних характеристик.

Одним з відомих напрямків підвищення чутливості ППР-сенсорів є підвищення адсорбційної здатності поверхні металевого шару, шляхом його покриття зі сторони досліджуваного середовища додатковими діелектричними шарами органічного чи неорганічного походження з розвиненою поверхнею, що особливо актуально у сенсорах газоподібних середовищ, абсорбція яких у порах суттєво підвищує величину відгуку. До найпоширеніших недоліків ППР-сенсорів з такими покриттями, слід віднести низьку відновлювальну здатність після абсорбції, зниження з часом рівня відгуку та деградацію покриття через його руйнування, особливо після взаємодії з агресивними середовищами, як розчинники. Крім того для забезпечення високої сорбційної здатності такі покриття виготовляють відносно товстими понад 50 нм по відношенню до ефективної глибини проникнення у досліджувану речовину поля поверхневого плазмону. Це призводить не тільки до зменшення напруженості електричного поля на поверхні такого покриття, а й до розширення резонансної характеристики відбиття та підвищення інтенсивності відбитого світла в мінімумі цієї характеристики, що впливає на величину відгуку ППР-сенсора і підвищує похибку вимірювання резонансного кута. Тому ще однією важливою задачею є пошук та дослідження діелектричного покриття, яке за невеликої

товщини (до 50 нм) могло б забезпечувати підвищення відгуку ППР-сенсора до газоподібних середовищ.

Вищенаведене свідчить про актуальність теми дослідження, спрямованого на підвищення чутливості сенсорів на основі ППР із призмовим збудженням поверхневих плазмонів (схема Кречмана) в конфігурації сканування кута при фіксованій довжині хвилі шляхом нанесення додаткового шару на чутливу поверхню сенсора, додаткової обробки поверхні скляної підкладинки та розробки методу визначення резонансного кута для зменшення похибки вимірювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота відповідає основним напрямкам діяльності Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» і мала безпосередній зв'язок з проектами, що виконувались в університеті. Автор був відповідальним виконавцем ініціативного проєкту «Аналіз та вдосконалення чисельних методів визначення мінімуму характеристики відбиття ППР-сенсора», державний реєстраційний номер 0120U101131, 2020 р. В результаті спільної дослідницької роботи з ДП «Антонов» (м. Київ), Казенним підприємством спеціального приладобудування «Арсенал» (м. Київ) отримано важливі практичні результати, що підтверджено відповідними актами використання. Відповідно до цільової програми наукових досліджень «Напівпровідникові матеріали, технології і датчики для технічних систем діагностики, контролю та управління» на 2018-2020 рр. Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, який співпрацює з Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», актуальним було питання розробки сенсорів на основі ППР з додатковими шарами на поверхні чутливого елемента, розширення їх функцій та покращення основних метрологічних характеристик сенсорів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення метрологічних характеристик сенсора на основі явища поверхневого

плазмонного резонансу шляхом вдосконалення конструкції та методу визначення резонансного кута. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити **наступні задачі:**

1. Проаналізувати наукові дані, що стосуються впливу конструкції та технологічних факторів на метрологічні характеристики сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу.

2. Вдосконалити метод визначення резонансного кута та порівняти його з відомими методами.

3. Визначити вплив технологічних чинників при застосуванні електронно-променевої обробки скляних підкладинок чутливих елементів на топологію їх поверхні для підвищення чутливості ППР-сенсорів.

4. Експериментально дослідити вплив додаткового шару політетрафторетилену на поверхні чутливого елемента на чутливість ППР-сенсора до газоподібних середовищ.

5. Експериментально довести перспективність практичного застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута та ППР-сенсора з підвищеною чутливістю.

Об'єктом дослідження є явище поверхневого плазмонного резонансу в сенсорах із призмовим збудженням поверхневих плазмонів за схемою Кречмана в конфігурації сканування кута.

Предметом дослідження є підвищення метрологічних характеристик сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу із призмовим збудженням поверхневих плазмонів за схемою Кречмана в конфігурації сканування кута.

В роботі застосовано такі **методи дослідження**, як метод ППР з призмовим збудженням поверхневих плазмонів за схемою Кречмана в конфігурації сканування кута при фіксованій довжині хвилі, атомно-силова мікроскопія (АСМ), рентгенівська рефлектометрія (XRR) та дифрактометрія (XRD), теорія похибок, методи математичної обробки інформації, системний аналіз. Комплексний характер досліджень з використанням сучасних

експериментальних методів, проведення експериментів у автоматизованому режимі, комп'ютерна обробка результатів та їх аналіз на базі розроблених теоретичних моделей, відтворюваність експериментальних даних та їх узгодженість з теоретичними розрахунками забезпечували достовірність одержаних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

1. Удосконалено метод визначення резонансного кута, який на відміну від відомих, враховує вплив зміни інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу, що дало змогу підвищити точність його визначення у 9 разів при збільшенні товщини додаткового діелектричного верхнього шару в нанометровому діапазоні.

2. Набула подальшого розвитку фізико-математична модель сенсора, яка містить додатковий діелектричний верхній шар з врахуванням шорсткості перехідних шарів в нанометровому діапазоні, що дозволило розробити метод точнішого визначення резонансного кута.

3. Вперше встановлено вплив зміни в нанометровому діапазоні шорсткості скляних підкладинок сенсора при електронно-променевої обробці їх поверхні на зміну чутливості внаслідок збільшення крутизни схилів резонансної характеристики відбиття, що дозволило підвищити чутливість по інтенсивності в 1,5 рази.

4. Набуло подальшого розвитку дослідження впливу на чутливість сенсора товщини та топології додаткового діелектричного верхнього шару, що дозволило встановити залежність між площею поверхні взаємодії з досліджуванним середовищем та чутливістю сенсора та обрати оптимальну товщину шару.

Практичне значення одержаних результатів полягає у наступному:

1. Вперше запропоновано метод визначення резонансного кута, який полягає в визначенні цього кута як точки перетину осі кутів падіння світла та лінії, що проходить через середини відрізків між еквірівневими точками на схилах характеристики відбиття, та зміщення цієї характеристики на величину

значення інтенсивності в її мінімумі, що дало можливість зменшити похибку вимірювання резонансного кута щонайменше у 5,5 рази (Патент України №142356 від 25.05.2020).

2. Вдосконалено спосіб виготовлення сенсорів, який включає електронно-променево обробку скляних, попередньо механічно полірованих, підкладинок, що дало можливість збільшити чутливість та зменшити похибку вимірювання резонансного кута щонайменше у 3 рази.

3. Розроблено сенсор для аналізу газоподібних середовищ з додатковим шаром політетрафторетилену з оптимальною товщиною (30 нм), що забезпечує підсилення відгуку до насичених парів розчинників щонайменше у 2,8 рази, у порівнянні з аналогічним сенсором без додаткового шару (Патент України № 126835 від 10.07.2018).

Новизну та практичну цінність результатів дисертаційної роботи підтверджено патентами України на корисну модель.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в:

- ДП «Антонов», м. Київ,
- Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», м. Київ.
- Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
- Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», кафедра «Інформаційно-вимірювальних технологій» приладобудівного факультету.

Впровадження підтверджено відповідними актами.

Особистий внесок здобувача. Формування мети роботи, постановка завдань досліджень та аналіз результатів досліджень виконувалися спільно з науковим керівником. Автором самостійно отримано основні положення, які винесено на захист дисертації, а саме: обґрунтовано використання вдосконаленого методу визначення резонансного кута, визначено вплив

додаткового діелектричного шару на металевій поверхні та технології обробки підкладинки чутливого елемента на чутливість ППР-сенсора, проведено експериментальне дослідження вдосконаленого методу визначення резонансного кута та показано перспективи застосування вдосконаленого сенсора на прикладі високочутливого газового сенсора з додатковим шаром політетрафторетилену. Роботи [7, 8, 9, 11] написані автором самостійно.

У наукових роботах, опублікованих в співавторстві, здобувачем особисто зроблено наступне: [1], [10] – досліджено вплив довжини хвилі випромінювання на точність визначення резонансного кута методом середньої лінії; [2], [12] – розглянуто основні напрямки для покращення метрологічних характеристик сенсорів на основі явища ППР та розглянуто вплив шорсткості металевого шару та застосування додаткових діелектричних шарів на чутливість; [5] – проведена обробка вимірних даних для зразків з електронно-променевою обробкою та визначено оптичні константи гетероструктур; [6], [13], [15] – проведено вимірювання та визначено основні характеристики зразків з додатковим шаром політетрафторетилену на поверхні чутливого елемента ППР-сенсора; [14] – проведений аналіз впливу електронно-променевої обробки на фізичні характеристики поверхні скляної підкладинки ППР-сенсора; [16] – запропоновано метод визначення резонансного кута.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, що викладено в дисертації, були представлені автором та обговорені на фахових конференціях, найбільш суттєвими з яких були наступні 5 конференцій: конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2018» (Київ, Україна, 2018), конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2019» (Київ, Україна, 2019), XX Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та електронні технології: СІЕТ» (Одеса, Україна, 2019), Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) 39th International conference on electronics and nanotechnology (Kyiv, Ukraine, 2019), IEEE 40th International conference on electronics and nanotechnology (Kyiv, Ukraine, 2020).

Публікації. Основні наукові результати дисертації опубліковані в 16 наукових працях (4 одноосібні), у тому числі: одна закордонна монографія [3], 9 (3 одноосібних) статей в провідних вітчизняних та закордонних фахових журналах (1 у виданні, що входить до наукометричної бази Scopus) [1-9], 2 патента (Україна) [15-16] та 5 (1 одноосібна) доповідей і тез конференцій [10-14].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів основної частини, висновків, списку використаних джерел (160 бібліографічне посилання) і додатків. Повний обсяг роботи становить 165 сторінок, в тому числі 53 ілюстрації, 16 таблиць.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

1.1. Явище поверхневого плазмонного резонансу в сенсоріці

Основою для створення простих, дешевих і надійних аналітичних приладів для реєстрації різноманітних сполук у досліджуваних рідких та газоподібних середовищах є сенсори. Сенсор – вимірювальний перетворювач (measuring transducer) у відповідності з ГОСТ 16263-70, який першим реагує на певний об'єкт і видає сигнал вимірювальної інформації, придатний для використання, а отже, може бути використаний для якісного або кількісного визначення аналізованого компонента чи параметра, зв'язаного з ним [1]. Сенсори складаються з чутливого елемента (detector), який контактує з досліджуваним середовищем (аналітом), та фізичного перетворювача, який формує на виході сенсора різницю потенціалів, пропорційну зміні досліджуваного компонента чи його параметра. За типом фізичного перетворювача сенсори поділяються на [2]: електрохімічні, оптичні, масочутливі, калориметричні, акустичні. Оптичні сенсори мають ряд переваг [3] перед електрохімічними та механічними, основною перевагою серед яких є висока чутливість та широкий діапазон застосування. Одним з перспективних типів сучасних оптичних сенсорів є сенсори, принцип роботи яких заснований на явищі ППР, яке виникає при резонансному збудженні хвиль плазми вільних електронів у тонкому провідному шарі (найчастіше, металевому). Взаємодія електромагнітного випромінювання з металами в значній мірі визначається вільними електронами провідності. Згідно моделі Друде вільні електрони коливаються з відставанням по фазі на 180° по відношенню до електричного поля випромінювання. Як наслідок, більшість металів має негативну діелектричну проникність, що проявляється, наприклад, в їх високій здатності відбивати світло. Взаємодіючи з електромагнітним полем, вільні електрони в металі можуть підтримувати коливання на поверхні. Ці коливання заряду, що мають певні резонансні частоти, називаються плазмонами [4]. На відміну від об'ємних плазмових хвиль (об'ємних плазмонів), котрі представляють собою

тільки коливання електронів провідності всередині кристалічної ґратки металу, поверхневі плазмові хвилі супроводжуються додатково утворенням електромагнітних коливань, локалізованих у зовнішній приповерхневій області металу. Поверхневі електромагнітні хвилі, вперше були описані Зоммерфельдом 1899 р. [5]. Хвилі на межі середовищ з високою провідністю і діелектриком – поверхневі плазмон-поляритони або поверхневі плаزمони. Поверхневі плаزمони – це хвилі змінної щільності електричного заряду, що розповсюджуються вздовж межі провідного і діелектричного середовища, при цьому напруженість електричного поля, перпендикулярна до поверхні межі, спадає за експонентою в міру віддалення від поверхні [6]. У роботі [7] описано поверхневі хвилі на тонкій плівці металу. Здебільшого частота плазмону знаходиться в ультрафіолетовій та видимій частині спектра для більшості металів [8]. Технічний прийом, що дозволяє використовувати поверхневі плаزمони в оптиці, полягає у використанні повного внутрішнього відбиття (ПВВ). При ПВВ уздовж поверхні також поширюється електромагнітна хвиля, швидкість якої залежить від кута падіння. Якщо при певному куті падіння швидкості цієї хвилі та поверхневого плазмона на поверхні провідного середовища співпадають, то виникає порушення ПВВ. При цьому відбиття стає неповним і спостерігається явище поверхневого плазмонного резонансу [9]. Це проявляється в різкому зменшенні інтенсивності світла, відбитого від поверхні межі двох середовищ з різними показниками заломлення при певному куті падіння та при наявності між цими середовищами нанометрового шару матеріалу з високою електричною провідністю. Інтенсивність відбитого випромінювання різко спадає через перетворення значної частини енергії світла в енергію плазмонів. Зміни на поверхні чутливого елемента, яка контактує з досліджуваним діелектричним середовищем, обумовлюють зміну швидкості поширення поверхневих плазмонів.

Щоб зрозуміти поведінку електромагнітного поля поблизу межі розділу метал-діелектрик у системі будемо виходити з рівнянь Максвелла, записаних у наступній формі:

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot D = \rho, \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot B = 0, \quad (1.4)$$

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P, \quad (1.5)$$

$$B = \mu \mu_0 H, \quad (1.6)$$

де, D – вектор електричного зміщення, Кл/м²;

E – вектор напруженості електричного поля, В/м;

B – вектор індукції магнітного поля, Тл;

H – вектор напруженості магнітного поля, А/м;

P – вектор поляризації середовища, який визначається як добуток густини електричного заряду на величину його зсуву;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму, Ф/м;

μ_0 – магнітна проникність вакууму, Гн/м;

ε, μ – відносні діелектрична та магнітна проникності, відповідно.

Запишемо вираз (1.5) у вигляді:

$$D = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \right) E, \quad (1.7)$$

де ω_p – плазмова частота газу вільних електронів, с⁻¹; γ – стала загасання, с⁻¹.

При цьому діелектрична проникність газу вільних електронів:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.8)$$

З виразу (1.8) випливає, що показник заломлення, який залежить від діелектричної проникності, для металів є комплексною величиною. При отриманні розв'язків рівнянь Максвелла для випадку електромагнітних хвиль на поверхні провідного шару за допомогою макроскопічної діелектричної проникності враховують реакцію вільного електронного газу (електронної плазми) на змінне електромагнітне поле.

Основні умови для виникнення ППР:

- світло, що падає на поверхню металу, р-поляризоване, тобто вектор напруженості електричного поля лежить в площині падіння, а вектор магнітної індукції паралельний поверхні металу;
- проекція хвильового вектору фотонів світла k_x на площину металевої плівки повинна приблизно дорівнювати дійсній частині хвильового вектора поверхневого плазмону k_{SP} (фазовий синхронізм);
- світло має падати зі сторони оптично більш щільного середовища під кутом більшим, ніж кут ПВВ [10].

Модуль дійсної частини хвильового вектора k_{SP} поверхневих плазмонів на межі металу та діелектрика визначається як:

$$\operatorname{Re}(k_{SP}) = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}, \quad (1.9)$$

де ε_d , ε_m – діелектричні проникності діелектрика та металу відповідно, λ – довжина електромагнітної хвилі, пов'язаної з плазмоном [8].

Для того, щоб електромагнітна хвиля досягла протилежної поверхні металу, що контактує з досліджуваним середовищем, металева плівка має бути досить тонкою (десятки нанометрів). Для виявлення змін на поверхні металу найчастіше спостерігають за зміною положення мінімуму інтенсивності відбитого випромінювання. Положення мінімуму інтенсивності за умов спостереження явища ППР залежить від властивостей поверхні чутливого елемента, таких як наявність абсорбованої речовини і оптичних властивостей досліджуваного середовища, що контактує з металевим шаром. На основі цього побудовані сенсори, фізичний принцип роботи яких ґрунтується на явищі ППР.

1.2. Особливості конструкції сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу

Оптична конфігурація визначає спосіб збудження поверхневих плазмонів, які поширюються уздовж межі розділу в площині падіння і експоненційно згасають в напрямку середовища з меншим показником заломлення. Для виникнення поверхневих плазмонів у металах найчастіше використовують

конструкції для забезпечення порушеного повного внутрішнього відбиття. Існують такі методи збудження світлом поверхневих плазмонів: призмовий, ґратковий, збудження в ближньому полі [11]. У призмовому методі, що існує в двох модифікаціях (геометрія Отто і геометрія Кречмана), використовується явище ПВВ при падінні р-поляризованого випромінювання (поляризованого в площині падіння) з боку оптично більш щільного середовища. Схема Отто вимагає контролю вузького повітряного проміжку між поверхнями розділу, тому її важче реалізувати, ніж метод Кречмана, у якому тонка металева плівка розташовується безпосередньо на верхній грані призми.

У оптичній конфігурації Кречмана [12] (рис. 1.2.1) світло з хвильовим вектором k проходить через оптично прозоре середовище 1, наприклад, через скляну призму, і падає під певним кутом на нанометровий металевий шар 2 на поверхні цього скла. Кут падіння повинен бути більшим за критичний кут при ПВВ. Частина світла проходить в метал і поширюється у вигляді загасаючої електромагнітної хвилі 3.

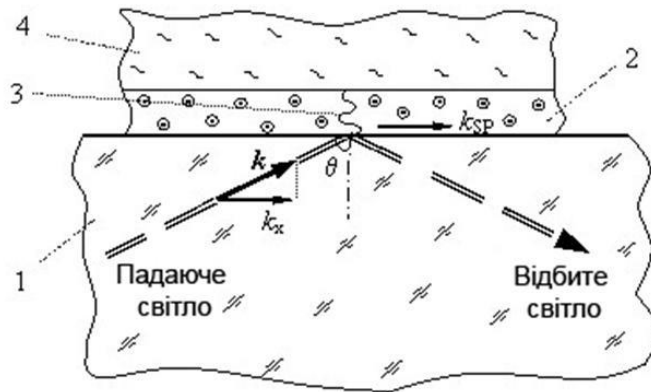


Рис. 1.2.1. Схема спостереження ППР (конфігурація Кречмана) [8]

На поверхні металу виникає поверхнева електромагнітна хвиля з хвильовим вектором k_{SP} . На поверхні також розташовується досліджувана речовина 4 (аналіт). Від діелектричної проникності аналіту залежить положення мінімуму інтенсивності відбитого випромінювання при ППР.

Існує також хвилеводний метод збудження плазмонів [13-15]. Хвилеводний метод у більшості випадків реалізується за допомогою оптоволоконних структур [16]. Використовують також змішані методи

збудження поверхневих хвиль, наприклад, хвилеводний сенсор з металевим підшаром [17].

В якості індикатора зміни досліджуваного середовища можна використовувати основну резонансну характеристику ППР-сенсорів – характеристику відбиття, на якій переважно реєструють положення мінімуму. Існують такі методи визначення зміни резонансної характеристики відбиття ППР, а саме:

- визначення зміни положення мінімуму резонансної характеристики відбиття ППР в діапазоні довжин хвиль електромагнітного випромінювання (рис. 1.2.2, а);
- визначення зміни кута падіння електромагнітного випромінювання при ППР в мінімумі резонансної характеристики відбиття (рис. 1.2.2, б);
- визначення зміни інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання при ППР в мінімумі резонансної характеристики відбиття.

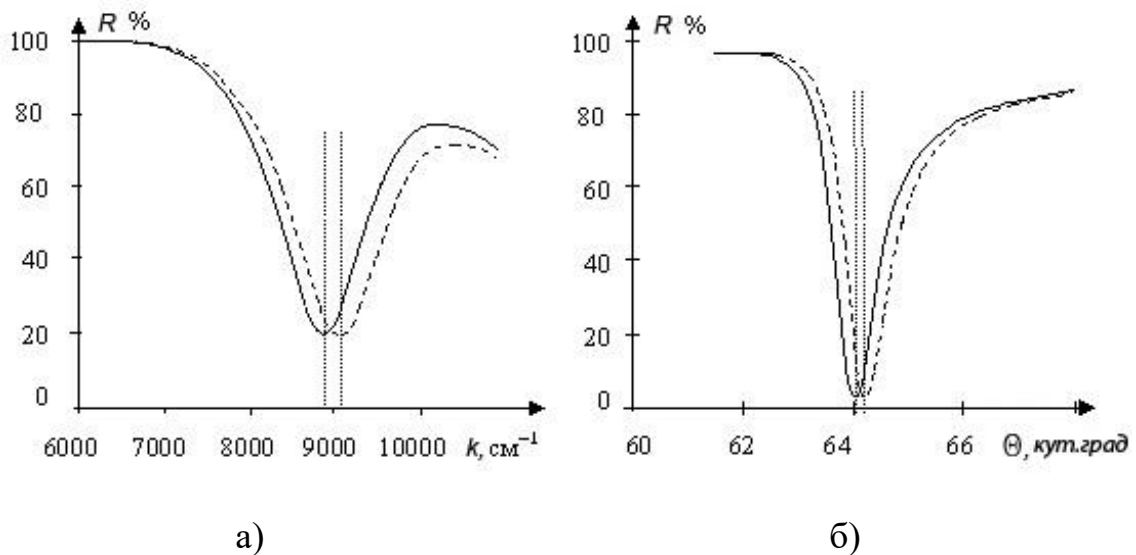


Рис. 1.2.2. Характеристики відбиття ППР при різних режимах спостереження [8]

В обох випадках на рис. 1.2.2 суцільною лінією показана характеристика відбиття ППР при наявності одного аналіту, а штриховою лінією – при наявності іншого. На осі абсцис відкладено значення хвильового числа k в cm^{-1} (а) або кута відбиття в кутових градусах (кут. град.) θ (б), на осі ординат –

коефіцієнт відбиття світла R . Характеристика відбиття будується як послідовність вимірних точок.

У більшості випадків джерелами падаючого випромінювання при збудженні поверхневої оптичної хвилі є лазери. Для виникнення ППР в сенсорах використовують монохроматичне випромінювання при вимірюванні кутового положення мінімуму інтенсивності відбитого світла [18], [19] або джерело білого світла при вимірюванні довжини хвилі, що відповідає плазмонному збудженню [20], [21], а також поляризоване падаюче випромінювання [22]. Ефективність перетворення падаючого випромінювання в поверхневу оптичну хвилю в схемі Отто в інфрачервоній області спектру досягає десятих часток, а в конфігурації Кречмана для видимого світла практично доходить до 1 [23].

Оптична схема (рис. 1.2.3) з використанням геометрії Кречмана на прикладі приладів серії «Плазмон» (розробник: Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України) складається з джерела випромінювання (4), призми (2), чутливого елемента з тонким шаром провідного матеріалу (1) і фотодетекторами. При цьому зовнішня сторона металевої плівки контактує з аналітом (3). Пучок світла перетинає бічну грань призми, розташованої на поворотній платформі, і освітлює ділянку плівки металу, що знаходиться всередині вимірювальної комірки. Сигнал знімають фотодетектором [24].

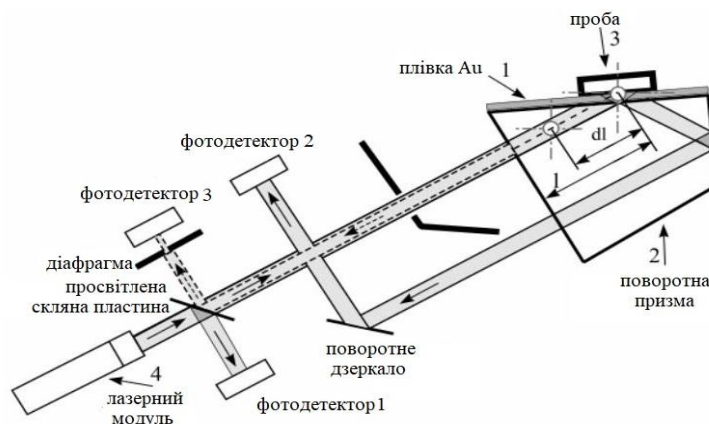


Рис.1.2.3. Оптична схема з призмовим методом збудження поверхневих плазмонів з використанням геометрії Кречмана приладів серії «Плазмон» [24]

Прилад серії «Плазмон», який використовувався для експериментальних досліджень в даній роботі, містить сенсор з металевим тонким шаром, який наносять на зйомну скляну підкладку (рис. 1.2.4, б), а не безпосередньо на призму. Таке технічне рішення значно краще в плані практичного використання, оскільки розроблене спеціально для багаторазового використання призми, навіть якщо тонкий шар металу зазнає небажаного впливу з боку агресивних досліджуваних середовищ.

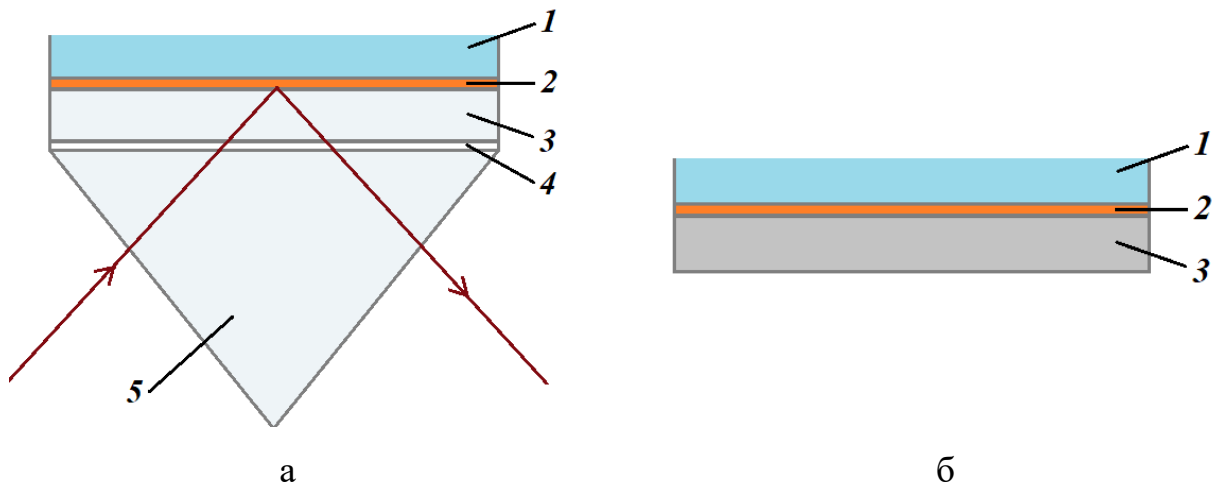


Рис. 1.2.4. ППР-сенсор (а) та змінний чутливий елемент сенсора (б)

Також за допомогою такого сенсора (рис. 1.2.4) з плазмон-підтримуючою металевою плівкою (2) можливо багаторазово досліджувати процес переходу досліджуваної речовини (1) з рідкої в твердоподібний стан, при цьому для таких досліджень сенсор без використання скляної підкладки (3), яку розміщують на призму (5) через імерсійний шар (4), буде одноразовим.

При ППР реєструється мінімум інтенсивності відбитого світла на характеристиці відбиття при певному куті – резонансному куті θ_{min} , який перераховується в показник заломлення аналіту, який знаходиться на металевому шарі. Зміни в аналіті викликають зміни показника заломлення, що дає можливість в реальному часі аналізувати процеси в аналіті, слідкуючи за зміною параметрів характеристики відбиття $R(\theta)$. Крім визначення показника заломлення можна отримати інформацію про оптичні константи та товщину молекулярних шарів на поверхні тонкого наносферу металу.

Зсув мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ можуть визначати у відносних кутових величинах RU (refractive unit, $RU = 8,3 \times 10^{-5}$ кутових градуса, що еквівалентно адсорбції 1 пікограм речовини на поверхні площею 1 мм^2) або в абсолютних значеннях показника заломлення RIU (refractive index unit). ППР-сенсор реагує на зміну показника заломлення і поглинання аналіту внаслідок хімічних та біологічних взаємодій на поверхні [25]. Оскільки на практиці ППР-сенсорами безпосередньо не вимірюють показник заломлення, а значення резонансного кута чи його зміну в часі, то необхідно визначити функцію перетворення для встановлення зв'язку між резонансним кутом та відповідним показником заломлення досліджуваної речовини.

Одними з основних тенденцій розвитку сенсорів для аналізу рідких та газових середовищ є підвищення чутливості, точності вимірювання, стійкості до впливу зміни умов навколишнього середовища. Найбільшу чутливість до адсорбованих на поверхні сенсора хімічних речовин чи молекул забезпечує призмий метод зі скануванням по куту з межею детектування близько $0,1 \text{ пг}$ речовини на площі чутливого елемента 1 мм^2 ($0,1 \text{ RU} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ RIU}$) [26]. Оскільки призмий метод збудження поверхневих плазмонів в конфігурації сканування кута може забезпечити задовільну межу детектування, надалі досліджуватимемо ППР-сенсор, що базується на схемі Кречмана.

Для того щоб викликати поширення поверхневих плазмонів на межі метал-діелектрик у геометрії Кречмана, поверхнева оптична хвиля повинна пройти крізь шар металу. Існує своя оптимальна товщина провідного шару для кожної довжини хвилі випромінювання, яка характеризується мінімальним значенням коефіцієнту відбиття [27]. Основним елементом найпростішого оптичного перетворювача на основі явища ППР є тонка металева плівка з від'ємною діелектричною проникністю, котра знаходиться на діелектричній підкладинці. Для досягнення максимальної чутливості і хімічної інертності поверхні чутливого елемента необхідно здійснювати оптимальний вибір провідного шару і довжини хвилі світла [28-30]. Найбільш широке

розповсюдження отримали ППР-сенсори з використанням плівки золота як носія плазмонних коливань з більшою стійкістю до хімічного впливу.

Важливим є те, що на кутове положення мінімуму та ширину характеристики відбиття ППР буде впливати неоднорідність об'єму та нанощорсткість поверхні металевої плівки. Крім того, поверхневі властивості плівки будуть визначати механізми адсорбції та формування нанорозмірних молекулярних шарів на поверхні чутливого елемента.

Топологія поверхні металевої плівки впливає на поглинання енергії випромінювання [31]. Крім цього нанощорсткість поверхні верхнього шару впливає на формування наступних шарів при виготовленні плівки [32]. В роботах досліджувалась залежність структури нанометрових металевих шарів, їх фізико-хімічних [33-35] та оптичних [36-38] властивостей від технології виготовлення. Структурні недоліки тонких металевих плівок, пов'язаних з технологією виготовлення, впливають на розповсюдження поверхневих плазмонів [39]. Дефекти, утворивши оптично-неоднорідну поверхню, викликають втрати енергії електромагнітної хвилі [40]. Тому шорсткість металу викликає розсіювання енергії на поверхні, що призводить до зменшення фазової швидкості поверхневих плазмонів та передчасного їх загасання [40-42]. При цьому змінюється форма характеристики відбиття та виникає зсув резонансної частоти поверхневого плазмону. Зменшення середньої шорсткості поверхні (з 2 нм до 0,8 нм) при осадженні металевого шару під кутом 45° на скляну підкладку призводить до збільшення чутливості сенсора в 1,5 рази при аналізі рідин та в 2 рази при аналізі газів [43].

Великий вплив на властивості під час формування тонкої металевої плівки здійснює шорсткість та хімічний склад діелектричної підкладки. Для зменшення шорсткості поверхні металевих шарів поверхню підкладки готують за традиційною оптичною технологією, яка використовується при виготовленні оптичних деталей [44]. Основною проблемою є створення скляних підкладок для ППР-сенсорів з поверхнею, яка якісно відполірована, бездефектна та однорідна за хімічним складом. Для обробки поверхонь в

оптичній промисловості використовуються методи механічного та методи хімічного, хіміко-механічного полірування, які вносять зміни у хімічний склад оброблюваної поверхні. Традиційні технології оптичного виробництва не дозволяють отримати оптичні поверхні, які задовольняють вимоги Міжнародного стандарту ISO 10110-1/14, а саме, поверхні зі сформованими на них бездефектними, хімічно і оптично однорідними поверхневими шарами з гарантованими середньостатистичними мікронерівностями меншими 5 нм [45]. Перспективним для отримання якісно відполірованої поверхні є метод електронно-променевої обробки поверхні, що забезпечує екологічну чистоту, простоту реалізації, можливість керування технологічним процесом [46], [47]. Дослідження виробів після електронно-променевої обробки забезпечують середньоарифметичну висоту залишкових нерівностей по всій обробленій поверхні $Ra = 3...5$ нм, що відповідає вимогам ДСТУ ISO 10110-1/14 [45]. У роботі [48] встановлено, що в результаті електронно-променевої обробки нанощорсткість поверхні оптичного скла К8, К108 зменшується з 4...9 нм до 1,5...2,2 нм. Після обробки елементів з оптичного скла відбувається покращення чистоти їх поверхні, зменшення нанощорсткості та гомогенізація поверхневих шарів елементів з оптичного скла [47]. Оскільки, нанощорсткість скляної підкладки впливає на формування металевої плівки ППР-сенсорів, в якому збуджуються поверхневі плазмони, необхідно дослідити вплив електронно-променевої обробки на оптичні характеристики металевої плівки, її густину та нанощорсткість поверхні, а також вплив зміни цих параметрів на метрологічні характеристики ППР-сенсора.

Частота поверхневого плазмону залежить від густини носіїв заряду в металі та визначається величиною діелектричної проникності ϵ досліджуваного середовища. Також електропровідність тонкого шару металу впливає на ширину характеристики відбиття. Аналізуючи багат шарову структуру для виникнення ППР з використанням формул Френеля, що описують кутову залежність відбиття світла від цієї структури [49], показано, що верхній шар, який контактує з аналітом, здатен формувати чутливість до зміни зовнішнього

середовища, а нижній металевий шар впливатиме на вузькість характеристики відбиття [50]. З огляду на це, необхідно дослідити вплив додаткових шарів на поверхні провідного металевого шару з метою підвищення чутливості ППР-сенсора. Основним прийомом збільшення рівня відгуку сенсора до зміни аналіту є збільшення чутливої поверхні сенсора. Для збільшення відгуку сенсора застосовують дифракційну решітку на поверхні металу [51-53]. Найбільш поширений варіант збільшення чутливої поверхні забезпечується за допомогою використання додаткових шарів [54-58] або наночастинок [59] на поверхні металу.

При взаємодії досліджуваної речовини та плазмоносійного матеріалу можливі такі процеси як фізична адсорбція речовини та окислення поверхні. Такі процеси призводять до деградації чутливого елемента, а також до спотворення результату вимірювання. Застосовують додаткові верхні органічні полімерні шари каліксаренів, поліметилметакрилату, алкантіолів, складних оксидів [60-62], які позитивно впливають на чутливість і селективність. Для зменшення взаємного впливу чутливої поверхні сенсора та аналіту, оскільки нанорозмірні об'єкти за своєю суттю нестійкі, а також з метою довготривалої роботи сенсора, його додатково покривають інертним захисним шаром, наприклад, політетрафторетиленом, що використовується в якості захисних, антифрикційних і діелектричних шарів [63] та який також може виконувати роль діелектричного середовища між металом та призмою в сенсорах з довгопробіжним поверхневим плазмоном [64], [65]. Політетрафторетилен був нанесений на шар золота. При цьому не досліджено вплив товщини захисного шару на чутливість ППР-сенсора.

Для вимірювання ППР-сенсором важливою є точність визначення положення мінімуму характеристики відбиття електромагнітної хвилі. На точність визначення мінімуму характеристики відбиття впливає її ширина. Мінімум на вузькій характеристикці відбиття при ППР може бути визначений з більшою точністю, ніж на широкій [66]. Тому необхідно також проаналізувати крім впливу поверхні провідного шару та скляної підкладки, ще й вплив

додаткових діелектричних шарів на параметри характеристики відбиття ППР та метрологічні характеристики ППР-сенсора.

1.3. Основні метрологічні характеристики сенсорів

Метрологічними є ті характеристики, які впливають на результат та точність вимірювання та які використовуються для встановлення параметрів якості виконаних вимірювань. Метрологічні характеристики сенсора – це критерій оцінювання ефективності його застосування для певних поставлених задач. Якщо дослідження проводяться у нанометровому діапазоні та визначаються низькі концентрації чи домішки в аналіті, то необхідно враховувати характеристики сенсора і за можливості покращувати їх відповідно до застосування. До основних метрологічних характеристик ППР-сенсорів відносять чутливість, точність, функцію перетворення, роздільну здатність, відтворюваність, динамічний діапазон, межу детектування [67].

Точність (англ. *accuracy*) описує точність збігу між вимірним значенням й істинним значенням вимірюваної величини. Також точність відповідно до ДСТУ ГОСТ 5725-1:2005 – ступінь наближення виміряного значення до прийнятого опорного значення. «Точність вимірювань» не є величиною і їй не може бути присвоєно числове значення величини. Вважається, що вимірювання є більш точним, якщо воно має меншу похибку вимірювання [68]. Забезпечення точності вимірювання полягає в створенні та застосуванні процедур підвищення точності засобів і методів вимірювань [69]. При чому підвищення точності вимірювань впливає на невизначеність, яка є ознакою ефективності вимірювання та є критерієм для оцінювання якості вимірювальних операцій [70]. Тому з результатом вимірювання пов'язана його невизначеність, яка характеризує розсіювання значень, які могли б бути приписані величині, що вимірюється. Для деяких методів вимірювання істинне значення не може бути точно відоме, тому приймають певне опорне значення; наприклад, якщо доступні відповідні еталонні зразки, або якщо прийняте опорне значення може бути встановлено шляхом посилання на інший метод вимірювання. Невизначеність результату вимірювання відображає відсутність точного

значення вимірюваної величини. Основними факторами, що впливають на точність вимірювання є: взаємодія об'єкта з засобом вимірювання, вплив зовнішніх чинників, методичний фактор (наближення, спрощення, невідповідність моделі), інструментальний, обчислювальний та інші. Результат вимірювання може мати незначну похибку, навіть якщо він має велику невизначеність [71].

Для визначення товщини адсорбованого шару, концентрації чи показника заломлення досліджуваної речовини за допомогою методу на основі явища ППР, необхідно визначати резонансний кут з урахуванням невизначеності, що впливає на результат вимірювання та яка зумовлена, крім інших факторів, існуванням чисельно однакових за рівнем інтенсивності відбитого світла точок в межах мінімуму характеристики відбиття. Незважаючи на високі метрологічні характеристики, зокрема чутливість, ППР-сенсори все ж мають ряд недоліків, які найбільше проявляються при вимірюванні оптичних параметрів у нанорозмірних шарах.

Відтворюваність - це здатність сенсора забезпечувати однакову відповідь при вимірюванні одного і того ж значення вимірюваної величини при тих же умовах експлуатації протягом певного періоду часу. Діапазон вимірювання описує діапазон значень вимірюваної величини, який може бути виміряний з заданою точністю і розпочинається від найнижчої концентрації.

До основних статичних характеристик сенсора відносять функцію перетворення, коефіцієнт перетворення, чутливість. Згідно з стандартом ГОСТ 8.009-84 функція перетворення сенсора є метрологічною характеристикою, яка є функціональною залежністю між вихідною Y та вхідною X величинами $Y = F(X)$. Вхідна величина - величина, від якої залежить вимірювана величина та яка враховується при оцінюванні результату вимірювання. При вимірюванні резонансного кута, який використовується як вихід ППР-сенсора (рис. 1.3.1), визначається напруга на фотоприймачі, яка пропорційна інтенсивності відбитого світла. Вимірюються множинні інтенсивності, що відповідають різним кутам падіння. Необхідно точно визначати кутове або спектральне

положення мінімуму інтенсивності на характеристиці відбиття. Отримані кутові спектри аналізуються за допомогою спеціальних методів обробки вимірної характеристики відбиття та визначення за її формою і положенням мінімуму оптичні параметри досліджуваного об'єкта та кінетики хімічних та біологічних реакцій [72-74].



Рис. 1.3.1. Схема перетворення для ППР-сенсора з кутовим скануванням

Зв'язок з врахуванням показника заломлення призми n_p між кутом падіння світла θ та вхідною величиною – показником заломлення аналіту n_a описується таким виразом:

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta = k_{sp} \sqrt{\frac{n_a^2 \varepsilon_m}{n_a^2 + \varepsilon_m}} \quad (1.10)$$

Як видно з виразу (1.10), зміни властивостей провідного шару (металу) або показника заломлення досліджуваного середовища змінюють праву сторону рівняння, внаслідок чого змінюється резонансний кут. Точність визначення резонансного кута впливає на точність визначення показника заломлення, концентрації аналіту, коефіцієнта поглинання та товщини адсорбованого шару. Проте вираз (1.10) не враховує втрати при розповсюдженні поверхневих плазмонів на межі метал-аналіт.

По вимірним характеристикам відбиття можуть визначатися (рис. 1.3.2): критичний кут $\theta_{ПВВ}$, резонансний кут θ_{min} , півширина характеристики відбиття W та максимальна крутизна S_s в точці графіка характеристики відбиття. Для спостереження за процесами на поверхні чутливого елемента в реальному часі та визначення зміни показника заломлення Δn використовуються два режими вимірювання приладом «Плазмон»: для визначення зсуву кута мінімуму характеристики відбиття $\Delta \theta_{min}$ (рис. 1.3.2, а) та при фіксованому куті падіння з визначенням інтенсивності ΔR (рис. 1.3.2, б). В режимі визначення $\Delta \theta_{min}$

виконується періодичне кутове сканування та одночасне вимірювання інтенсивності відбитого від чутливого елемента випромінювання. В режимі ΔR спочатку вимірюється вся характеристика відбиття, фіксується кут на схилі цієї характеристики, а потім вимірюється зміна інтенсивності відбитого світла при постійному куті падіння. Зміщення ΔR розраховується в ППР-сенсорах призмового типу у випадках, коли зміна показника заломлення аналіту є незначною.

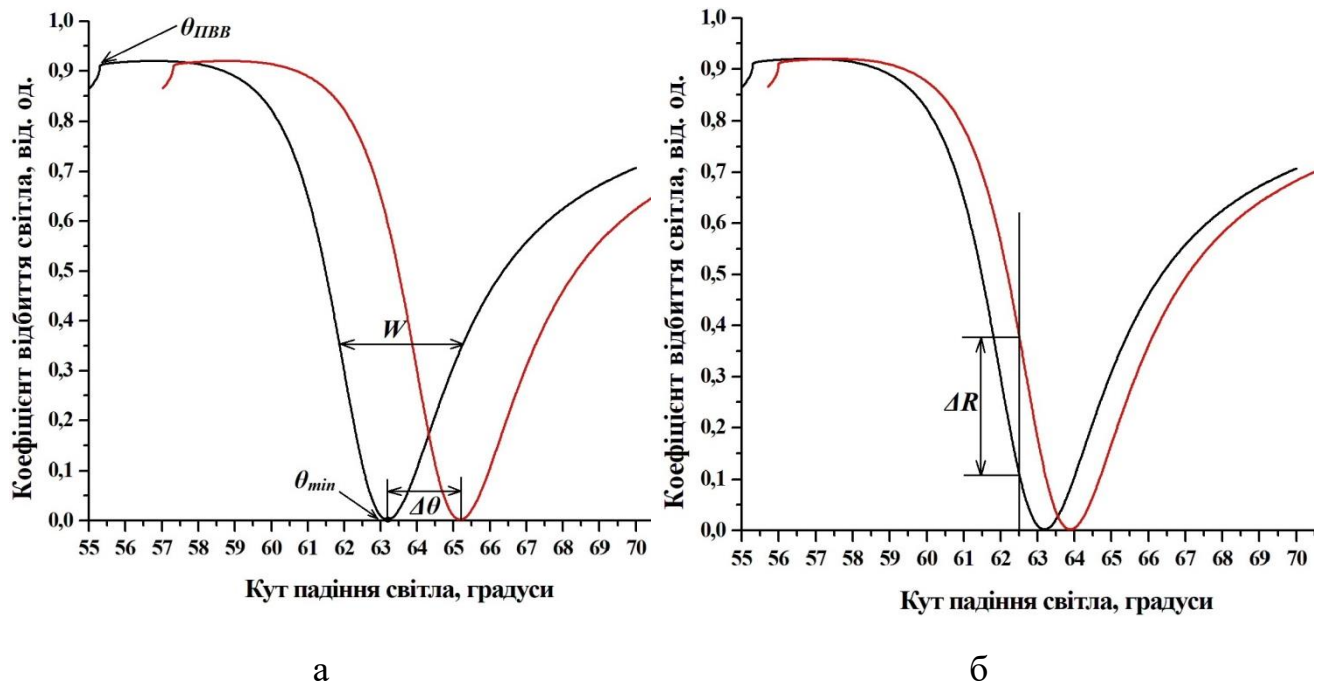


Рис. 1.3.2. Характеристики відбиття ППР-сенсорів призмового типу з кутовим скануванням для двох режимів вимірювання: $\Delta\theta_{min}$ (а) та ΔR (б)

Чутливість сенсора S – це співвідношення зміни вихідної величини сенсора ∂Y до зміни вимірюваної величини ∂X :

$$S = \frac{\partial Y}{\partial X} \quad (1.11)$$

Рефрактометрична чутливість S_{ref} [75] описує чутливість ППР-сенсора до показника заломлення n і може бути записана у вигляді:

$$S_{ref} = \frac{\partial Y}{\partial n} \quad (1.12)$$

В ППР-сенсорах з кутовим скануванням кутова чутливість дорівнює:

$$S_{\theta} = \frac{\Delta\theta_{min}}{\Delta n} \quad (1.13)$$

Чутливість по інтенсивності S_R визначається через крутизну лівого схилу характеристики відбиття S_s як:

$$S_R = S_\theta \cdot S_s = \frac{\Delta\theta_{\min}}{\Delta n} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta\theta_{\min}} = \frac{\Delta R}{\Delta n} \quad (1.14)$$

На рисунку 1.3.3 продемонстрована залежність чутливості S_θ від довжини хвилі для ППР-сенсорів (скляна призма BK7, золота плівка і діелектрик з $n = 1,32$), де з ростом довжини хвилі плавно знижується чутливість.

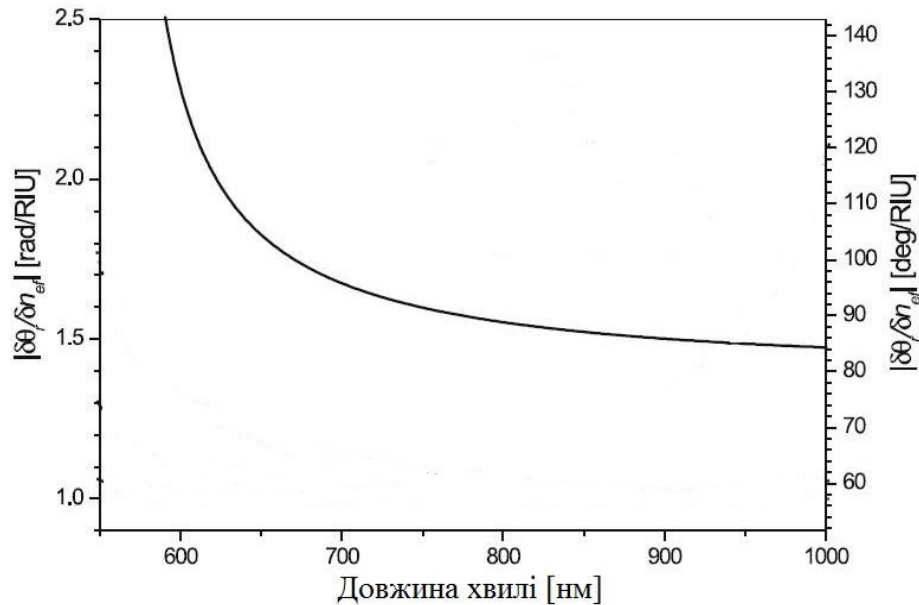


Рис. 1.3.3. Залежність рефрактометричної чутливості від довжини хвилі для ППР-сенсорів з кутовим скануванням [75]

Чутливість ППР-сенсора з кутовим скануванням залежить від точності визначення кутового положення мінімуму характеристики відбиття, від її ширини і форми. Звуження характеристики відбиття підвищує точність вимірювання. Подальше підвищення чутливості обмежується шириною спектра джерела випромінювання, шумами і тепловим дрейфом апаратури [76].

Основна задача полягає в реєстрації положення мінімуму характеристики відбиття ППР-сенсора та величини його найменшого зсуву в часі з високою точністю. В 2014 році фірма Reichert повідомила про досягнення межі детектування 10^{-7} RIU [77], що важливо для досліджень біомолекулярних взаємодій в нанометровім діапазоні. При цьому найкраща чутливість

забезпечується при використанні монохроматичного джерела світла з довжиною хвилі випромінювання в діапазоні від 700 нм до 1000 нм [78].

Роздільна здатність сенсора - це найменша зміна вимірюваної величини, яка створює помітну зміну на виході. Тому точність визначення положення мінімуму характеристики відбиття впливає на роздільну здатність, на здатність розрізняти два близькі значення вхідної величини. Величина зміни на виході сенсора, яка може бути виявлена, залежить від рівня невизначеності виходу, вихідного шуму. Домінуючими джерелами шуму є флуктуації інтенсивності світла, що випромінюються джерелом світла, статистичні властивості світла і шум при перетворенні інтенсивності світла в фотоелектрони детектором і схемою.

На першій фазі обробки дані зазвичай усереднюються (для зменшення шуму) і нормалізуються. Усереднення включає в себе усереднення часових рядів інтенсивності від одного і того ж детектора (усереднення за часом) або усереднення інтенсивностей від безлічі детекторів (наприклад, 2D-масиву), виміряних за один час (просторове усереднення). Усереднення та нормування спектрів відбувається за допомогою відповідного алгоритму обробки даних.

Визначення показника заломлення аналіту, концентрації, товщини адсорбованого нанорозмірного шару на поверхні сенсора залежить від: інструментальних похибок, пов'язаних з визначенням значення кута падіння та інтенсивності відбиття у сенсорах з геометрією Кречмана; похибок обробки даних, пов'язаних з залежністю методів визначення мінімуму від асиметричності характеристики відбиття; похибок округлення та ін. Слід підкреслити, що похибки, обумовлені сучасними інструментальними засобами вимірювання на порядок менші, ніж похибки, пов'язані з методами визначення мінімуму характеристики відбиття ППР-сенсорів [79]. У більшості сенсорів для визначення резонансного кута та його зміни будується характеристика відбиття як графік залежності інтенсивності відбитого світла від кута його падіння $R(\theta)$. Кутове сканування реалізується з певним мінімальним інтервалом (кроком), який визначає значення похибки вимірювання, яку можна зменшити,

використовуючи методи обробки вимірної характеристики відбиття $R(\theta)$. Кутове положення відносно випромінювання призми ППР-сенсора з кутовим скануванням визначається номером кроку механізму обертання й початковим кутом. Кожному кроку відповідає вимірня інтенсивність відбитого променя. Для реєстрації точного положення мінімуму на характеристиці відбиття, а саме резонансного кута, можна безпосередньо визначати номер пікселя з мінімальним значенням сигналу або ж апроксимувати характеристику відбиття та застосовувати інші методи. Пряме визначення номера пікселя з мінімальним значенням сигналу нашоувхується на труднощі, пов'язані з обмеженістю числа розрядів значущих цифр. Кільком значенням кута може відповідати одне і те ж значення інтенсивності в околі мінімуму. Звичайно, можна прийняти за резонансний кут середину зазначеного відрізка з однаковими значеннями інтенсивності, проте такий алгоритм непридатний для точного визначення цього кута [72].

Відомі такі методи для визначення реального мінімуму характеристики відбиття при ППР як: поліноміальний метод [80], [81], центроїдний метод [82], інтерпольований центроїдний метод [83], метод динамічної базової лінії [84], швидкий центроїдний метод [85]. Крім мінімуму характеристики відбиття є й інші параметри з важливою інформацією: критичний кут при ПВВ, ширина характеристики відбиття та симетричність її схилів, інтенсивність в мінімумі характеристики відбиття.

Найпоширенішими чисельними методами для визначення резонансного кута є метод поліномів та метод центроїда (рис. 1.3.4). Серед чисельних методів наближення найчастіше використовують апроксимацію степеневими поліномами. Методом поліномів аналізується характеристика відбиття ППР, або частина, близька до області мінімуму, за допомогою многочлена степеня n .

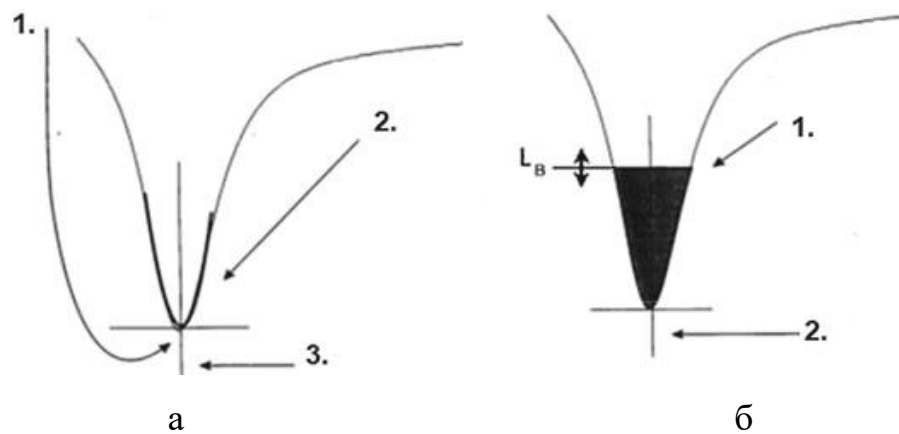


Рис. 1.3.4. Алгоритми визначення мінімуму характеристики відбиття при ППР:

- а) поліноміальний метод: 1 – обрання області характеристики відбиття, що оточує мінімум; 2 – підбирання многочлена до обраної області; 3 – знаходження мінімуму полінома; б) центроїдний метод: 1 – обрання області характеристики відбиття нижче базового рівня, який можливо динамічно регулювати; 2 – знаходження центроїда вибраної частини [86]

У роботі [72] вивчався вплив апроксимації поліномом на похибку визначення резонансного кута при довжині хвилі лазерного випромінювання 650 нм. Автори визначили, що найпростішим і надійним для наближення є поліном 2-го порядку, але для великої асиметрії характеристики відбиття $R(\theta)$ задовільні результати можуть бути отримані лише за значного обмеження області апроксимації від виміряного мінімуму (не вище 5%). Застосування цього наближення збільшує точність вимірювань, але ускладнює процедуру визначення положення резонансного кута. Значним недоліком цього методу є істотна залежність похибки апроксимації від довжини хвилі при роботі в видимому діапазоні, що робить цей метод не універсальним.

При центроїдному методі знаходять геометричний центр частини характеристики відбиття. Для цього застосовується попередньо встановлений базовий рівень, який є важливим параметром, що впливає на рівень шуму на виході. Вищий базовий рівень зазвичай знижує шум, включаючи більше точок у розрахунок характеристики відбиття. Геометричний центр при цьому не обов'язково збігається з мінімумом.

Основними недоліками цих методів є чутливість до шуму, залежність від форми характеристики відбиття. Тому будь-який метод визначення резонансного кута вимагає використання обраного діапазону даних. Для методу центроїда діапазон даних вибирається для значень нижче базового рівня. Зміна інтенсивності джерела випромінювання призводить до того, що діапазон даних змінюється відносно базового рівня, що призводить до збільшення невизначеності при обчисленні положення мінімуму. Оскільки зміна оптичних параметрів аналіту та елементів сенсора впливає на зміну форми характеристики відбиття, необхідно проаналізувати вплив зміни цих параметрів на точність визначення резонансного кута різними чисельними методами та вдосконалити метод визначення цього кута, що дозволить збільшити надійність інтерпретації даних. Крім цього необхідно провести дослідження впливу на чутливість ППР-сенсорів конструкторсько-технологічних факторів, а саме технології виготовлення чутливого елемента, шорсткості перехідних шарів, товщини додаткового шару.

1.4. Перспективні напрямки практичного застосування сенсорів

Актуальність роботи пов'язана з тим, що завдяки підвищенню метрологічних характеристик ППР-сенсорів, зокрема чутливості до найменших змін в аналіті, можна суттєво розширити область їх застосування, а також доповнити наукові дані в нанофотоніці - галузі, яка займається взаємодією фотонів з наноматеріалами з метою проектування оптичних або оптоелектронних компонентів [87]. Метод на основі ППР найбільш широке застосування здобув в областях біохімії, біофізики і медико-біологічних досліджень, а саме для досліджень і вивчення специфічних взаємодій біологічних молекул не лише між собою, а й в спеціальних середовищах. Також перспективними є дослідження фізичних, хімічних і електрохімічних процесів на поверхні.

ППР-сенсори можна використовувати як рефрактометри, так і біосенсори. Їх використовують для визначення забруднень, шкідливих домішок в питній воді, контролю якості харчових продуктів. Метод на основі явища ППР

використовується для виявлення бактерій, паразитів та вірусів [88-93], для визначення рівня глюкози [94] та групи крові [95]. Явище ППР використовують як високочутливий метод для неінвазивного моніторингу та лікування онкологічних захворювань на ранніх стадіях [96].

Були проведені дослідження [97], які показують, що метод на основі явища ППР дозволяє виявляти антитіла до вірусу лейкозу великої рогатої худоби в сироватці крові з концентрацією 1 % та розроблено нову технологію функціоналізації поверхні ППР-сенсорів на прикладі взаємодії антиген-антитіло вірусу лейкозу великої рогатої худоби [98].

Аналітичні прилади на ППР також використовуються в екологічному моніторингу навколишнього середовища для аналізу складових повітря та парів органічних речовин [99], [60], для визначення іонів металів у воді [100-102]. Також явище ППР використовується для визначення пестицидів і гербіцидів [103], [104], отруйних та вибухонебезпечних речовин [105-107].

Для покращення визначення оптичних характеристик досліджуваного середовища та хімічної інертності чутливої поверхні сенсора актуальним напрямом є вдосконалення конструкції існуючих ППР-сенсорів та створення на їх основі високочутливих газових сенсорів. При чому найперші ППР-сенсори застосовувались саме для аналізу газоподібних середовищ [108]. Для вирішення цієї проблеми необхідно визначити вплив додаткового верхнього діелектричного наношару на поверхні металевого шару на характеристики відбиття сенсорів на основі явища ППР.

ППР-сенсори використовують для потреб промисловості, зокрема для для вимірювання показника заломлення моторної оливи у процесі експлуатації внаслідок окиснення при контакті з агресивними та високотемпературними середовищами та при потраплянні продуктів зносу механізмів двигуна [109]. Внаслідок підвищення вимог до дотримання екологічних норм і стандартів, збільшується частка моторних олив, схильними до біорозкладання, що зменшує термін їх експлуатації. Також оливи містять поверхнево-активні речовини, які з часом деградують, що викликає зниження експлуатаційних характеристик

мастила. Стан моторної оливи характеризується також технічним станом паливної апаратури. Актуальними є дослідження моторних оливо в процесі їх використання, розробки нових моторних мастил та зносостійких покриттів деталей циліндро-поршневої групи двигунів. У роботі [109] були досліджені від 25% до 100% концентрації чистої і після використання моторної оливи у розчиннику (рафінат бензольного риформінгу). Виявлено, що концентрація впливає на нахил кінетики, що пов'язано зі зміною в'язкості моторної оливи і швидкістю осадження частинок зносу паливної апаратури і окислення на поверхню чутливого елемента ППР-сенсора. Актуальним є дослідження якості авіаційних палив, оскільки при експлуатації турбореактивних авіадвигунів 40-55% несправностей і відмов припадає на частку паливної системи [110]. Для підтримання чистоти палива необхідно проводити регулярний його контроль, який виявлятиме забрудненість механічними домішками, водою. При цьому наявність води зменшує рідкоплинність палива за низьких температур, а механічні домішки можуть призвести до засмічення фільтрів паливної системи літака, що призведе до припинення подачі палива до реактивного двигуна та авіатроці [111].

Також актуальним напрямком є дослідження та розробка нових рідких фотополімеризаційних композицій, які зокрема використовуються у стереолітографії та струменевій полімеризації, де вони переходять у твердоподібний стан під впливом випромінювання. Фотополімеризаційна композиція може містити мономери, олігомери, наповнювачі та добавки, такі як фотоініціатори, барвники та ін. Фотоініціатори розпадаються в процесі полімеризації, що призводить до зшивання полімерів з утвореними вільних радикалів, катіонів або аніонів [112], [113] під впливом джерела світла. Полімеризація закінчується, коли два радикали, або утворюючі полімерні ланцюги, або фотоініціатор-фрагменти, поєднуються [114]. ППР-сенсори можна використовувати для дослідження полімеризації в реальному часі, підбирання фотоініціаторів, які забезпечать мінімальний період переходу

композиції з рідкої в твердоподібний стан, розробки нових композицій з необхідним комплексом фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей.

Таким чином, необхідно експериментально довести перспективність практичного застосування вдосконаленого ППР-сенсора та розробленого методу обробки вимірювань у промисловості, науковій діяльності та в навчальному процесі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Покращення метрологічних характеристик ППР-сенсорів дає можливість додатково розширити області їх застосування. Аналіз джерел показав, що в дисертаційній роботі необхідно вирішити наступні задачі, а саме:

1. Вдосконалити метод визначення резонансного кута, вимірюного ППР-сенсором, та порівняти його з існуючими методами.

2. Провести дослідження впливу електронно-променевої обробки скляних підкладинок чутливих елементів на топологію їх поверхні та визначити ефективність застосування цієї технології для підвищення чутливості ППР-сенсорів.

3. Теоретично обґрунтувати та експериментально дослідити вплив додаткового адсорбційного шару політетрафторетилену на поверхні чутливого елемента на чутливість ППР-сенсора до газоподібних середовищ.

4. Експериментально довести перспективність практичного застосування вдосконаленого ППР-сенсора та розробленого методу визначення резонансного кута у промисловості, науковій діяльності та в навчальному процесі.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА ТА ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ РЕЗОНАНСНОГО КУТА

2.1. Невизначеність вимірювання резонансного кута

В даній роботі розглядається ППР-сенсор з оптичною геометрією Кречмана [27], що складається зі скляної призми ПВВ з діелектричною проникністю $\varepsilon_p = n_p^2$, тонкої металевої плівки з комплексною діелектричною проникністю $\varepsilon_m = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$, яка з однієї сторони контактує з призмою, а іншої сторони – з досліджуваним середовищем, яке в загальному випадку є діелектриком з діелектричною проникністю ε_a . Для збудження поверхневих плазмонів металева плівка зі сторони призми опромінюється р-поляризованим випромінюванням з довжиною хвилі λ .

Нормована інтенсивність відбитого світла у цьому випадку може бути описана залежністю (2.1) коефіцієнта відбиття R р-поляризованого випромінювання, збуджуючого поверхневий плазмон, на межі середовищ метал-діелектрик від паралельної до поверхні тангенціальної складової хвильового вектора k_x цього випромінювання [115]. При цьому величина k_x у всіх середовищах залежить лише від кута опромінення θ (2.2):

$$R(k_x) = 1 - \frac{4 \cdot \Gamma_i \cdot \Gamma_{rad}}{(k_x - k_{sp}) \cdot (k_x - k_{sp}^*)} \quad (2.1)$$

$$k_x = k \cdot \sqrt{\varepsilon_p} \cdot \sin \theta \quad (2.2)$$

де, Γ_i – коефіцієнт втрат на поглинання при розповсюдженні поверхневих плазмонів;

Γ_{rad} – коефіцієнт втрат на розсіяння при розповсюдженні поверхневих плазмонів;

k_x – тангенціальна складова хвильового вектора р-поляризованого випромінювання, збуджуючого поверхневий плазмон на межі середовищ метал-діелектрик;

k_{sp} – хвильовий вектор поверхневого плазмона на межі середовищ метал-діелектрик, знак * означає комплексно-спряжену величину комплексного числа;

k – хвильовий вектор випромінювання, збуджуючого поверхневий плазмон, з довжиною хвилі λ у вакуумі (повітрі), m^{-1} , $k = 2\pi \cdot \lambda^{-1}$;

ε_p – відносна діелектрична проникність матеріалу призми;

θ – кут опромінення металевої плівки, відносно нормалі до її поверхні, градуси.

Хвильовий вектор k_{sp} поверхневого плазмона має дві складові [27]: радіаційну Δk_{spx} і нерадіаційну k_{spx} . Кожна зі складових є комплексними величинами і мають відповідно дійсну і уявну частини (2.3). Радіаційна (випромінююча) складова Δk_{spx} визначає вплив кінцевої товщини шару металу d_m на хвильовий вектор поверхневого плазмона і поглинання металевим шаром поверхневих хвиль. Нерадіаційна (внутрішня) складова k_{spx} визначає поглинання поверхневих хвиль на межі середовищ метал-діелектрик, причому поглинання пропорційне величині уявної складової діелектричної проникності металу ε_i :

$$\overline{k_{sp}} = \overline{k_{spx}} + \overline{\Delta k_{spx}} = (k_{spx} + i \cdot \Gamma_i) + (\Delta k_{spx} + i \cdot \Gamma_{rad}) \quad (2.3)$$

Дійсні частини складових хвильового вектора визначають швидкість розповсюдження поверхневого плазмона, а уявні – ступінь його загасання. Залежність (2.1) можна переписати у вигляді (2.4) застосовуючи формули (2.2) та (2.3), щоб виразити коефіцієнта відбиття R від кута опромінення θ , враховуючи окремо радіаційну і нерадіаційну складові хвильового вектора k_{sp} :

$$R(\theta) = 1 - \frac{4 \cdot \Gamma_i \cdot \Gamma_{rad}}{(k \cdot \sqrt{\varepsilon_p} \cdot \sin \theta_{min} - (k_{spx} + \Delta k_{spx}))^2 + (\Gamma_i + \Gamma_{rad})^2} \quad (2.4)$$

де, θ_{min} – резонансний кут, градуси.

Мінімум характеристики відбиття відповідає умові [27], коли ліва складова доданку у знаменнику залежності (2.4) стає рівною нулю, тобто тангенціальна складова хвильового вектора р-поляризованого випромінювання, збуджуючого поверхневий плазмон на межі середовищ метал-діелектрик k_x , стає рівною сумі дійсних складових хвильового вектора k_{sp} поверхневого

плазмона, тоді швидкості поверхневих хвиль співпадають. Таким чином умова резонансу має вигляд (2.5):

$$k_x = k_{spx} + \Delta k_{spx} \quad (2.5)$$

Величини k_{spx} та Δk_{spx} [27], [116] залежать від діелектричної проникності досліджуваного середовища ε_a (2.6, 2.7), величина якої безпосередньо пов'язана з показником заломлення n_a цього середовища відомою залежністю $\varepsilon_a = n_a^2$.

$$k_{spx} = k \cdot \left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot \varepsilon_a}{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$\Delta k_{spx} = k \cdot (\text{Re}\{r_{21}\}) \cdot \frac{2}{|\varepsilon_r| + \varepsilon_a} \left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot \varepsilon_a}{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{(-2kd_m|\varepsilon_r|\varepsilon_a)}{\sqrt{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a}}} \quad (2.7)$$

де, r_{21} – френелівський коефіцієнт, що описує відбиття на межі середовищ метал-скло;

d_m – товщина тонкої металевої плівки розташованої на призмі, м.

У випадку резонансу величина коефіцієнта відбиття у мінімумі резонансної характеристики відбиття R_{min} визначається лише співвідношенням коефіцієнтів які описують радіаційні Γ_{rad} і нерадіаційні Γ_i втрати при розповсюдженні поверхневих плазмонів (2.8, 2.9). Оскільки поляризоване світло відбивається на межі між діелектриком і провідником, коефіцієнт відбиття r_{21} на межі цих середовищ є величиною комплексною, котра також залежить від показника заломлення n_a досліджуваного середовища (9):

$$\Gamma_i = k \cdot \frac{\varepsilon_i}{2 \cdot \varepsilon_r^2} \left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot \varepsilon_a}{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.8)$$

$$\Gamma_{rad} = k \cdot (\text{Im}\{r_{21}\}) \cdot \frac{2}{|\varepsilon_r| + \varepsilon_a} \left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot \varepsilon_a}{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{(-2kd_m|\varepsilon_r|\varepsilon_a)}{\sqrt{|\varepsilon_r| - \varepsilon_a}}} \quad (2.9)$$

$$r_{21} = \frac{\varepsilon_p^2 - |\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) + \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a}{\varepsilon_p^2 + |\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) - \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a} + i \cdot \frac{2 \cdot \varepsilon_p \cdot \sqrt{|\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) - \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a}}{\varepsilon_p^2 + |\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) - \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a} \quad (2.10)$$

Таким чином, враховуючи умову рівності векторів (2.5) та вищенаведені формули (2.2, 2.6, 2.7), можна записати вираз, що пов'язує діелектричну

проникність досліджуваного середовища з резонансним кутом θ_{min} для ППР-сенсора, що має ідеальну поверхню металевої плівки з плоско-паралельними границями. Такий вираз матиме вигляд:

$$\theta_{min} = \arcsin \left[n_p^{-1} \cdot \left(\left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot n_a^2}{|\varepsilon_r| - n_a^2} \right)^{\frac{1}{2}} + \operatorname{Re}\{r_{21}\} \cdot \frac{2}{|\varepsilon_r| + n_a^2} \left(\frac{|\varepsilon_r| \cdot n_a^2}{|\varepsilon_r| - n_a^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{(-2kd_m|\varepsilon_r|n_a^2)}{\sqrt{|\varepsilon_r| - n_a^2}}} \right) \right],$$

$$\operatorname{Re}\{r_{21}\} = \frac{\varepsilon_p^2 - |\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) + \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a}{\varepsilon_p^2 + |\varepsilon_r| \cdot (\varepsilon_p - \varepsilon_a) - \varepsilon_p \cdot \varepsilon_a}. \quad (2.11)$$

Спрощення наведеної формули дає вираз (2.12) для ППР-сенсора, що має ідеальну поверхню металевої плівки з плоско-паралельними границями:

$$\theta_{min} = \arcsin \left[n_p^{-1} \cdot (\varepsilon_{ra} + \operatorname{Re}\{r_{21}\}) \cdot \frac{2 \cdot \varepsilon_{ra}^3 \cdot e^{(-2kd_m\sqrt{|\varepsilon_r|}n_a \cdot \varepsilon_{ra})}}{|\varepsilon_r| + n_a^2} \right], \quad (2.12)$$

$$\operatorname{Re}\{r_{21}\} = \frac{2 \cdot n_p^4}{n_p^2 \cdot (|\varepsilon_r| + n_p^2) - n_a^2 \cdot (|\varepsilon_r| + n_p^2)}, \quad \varepsilon_{ra} = \sqrt{\frac{|\varepsilon_r|}{|\varepsilon_r| - 1}} \cdot \varepsilon_a.$$

Отже, функції перетворення ППР-сенсора залежать від показника заломлення досліджуваного середовища, тому суттєво відрізняються для рідинних та газових середовищ. Так для сенсора із шаром золота ($n_m=0,23+j \cdot 3,62$), нанесеним з товщиною 47 нм на поверхню призми зі скла марки К8 ($n_p=1,514097$) для газових та марки Ф1 ($n_p=1,608442$) для рідинних досліджуваних середовищ, функції перетворення мають вигляд лінійних залежностей (рис. 2.1.1).

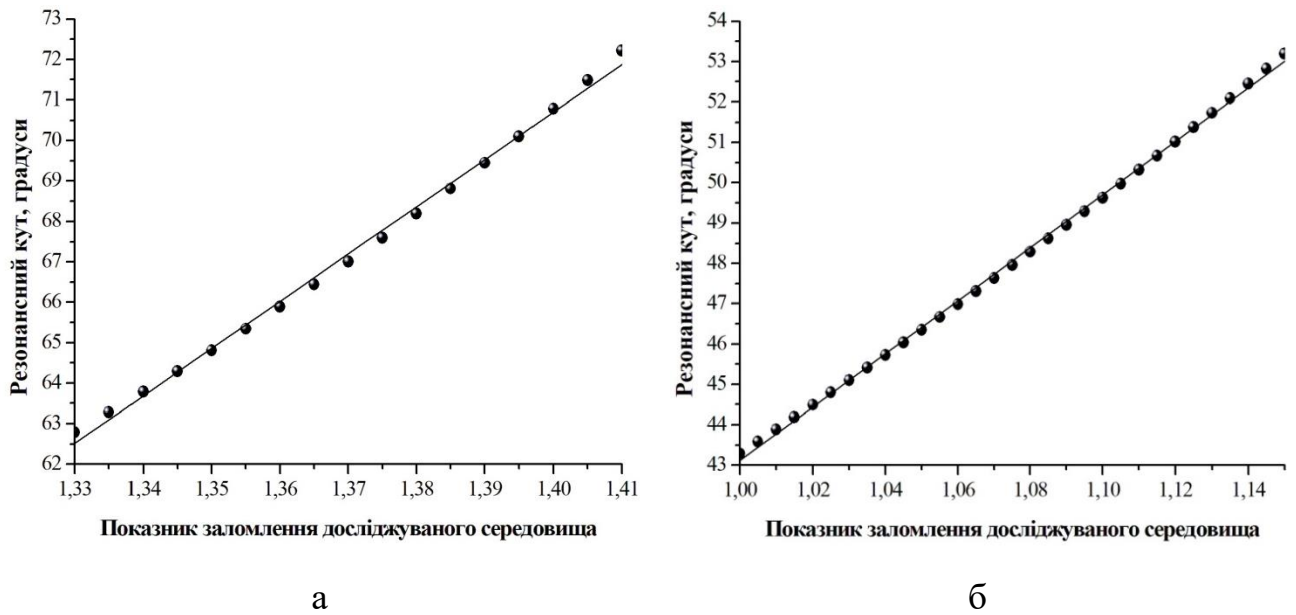


Рис. 2.1.1. Розраховані функції перетворення ППР-сенсора для рідинних (а) та газових (б) середовищ

Ці функції розраховані за формулою (2.12), а їх графіки апроксимуються функцією $y(x)=A+B1 \cdot x$ з відповідними коефіцієнтами (таблиця 2.1). В таблиці також наведено величини дисперсії та похибки апроксимації. Діапазон показників заломлення на графіках (рис. 2.1.1) відповідає робочому діапазону приладу «Плазмон-6», а саме: для газових середовищ від 1,00 до 1,15 (резонансний кут від 38 до 54 градусів) та для рідинних від 1,33 до 1,41 (резонансний кут від 54 до 72 градусів).

Таблиця 2.1. Характеристики апроксимації функцій перетворення для різних середовищ

Середовище	A	B1	R ²	Дисперсія	Похибка апроксимації, %
Газове	-22,77±0,4	65,89±0,37	0,99907	0,09281	0,0003
Рідинне	-93,06±2,4	116,97±1,75	0,99665	0,17692	-0,0002

Отож, для газових середовищ – $\theta_{min} = 65,89 n_a - 22,77$, а для рідинних – $\theta_{min} = 116,97 n_a - 93,06$.

Під час вимірювання необхідно контролювати і враховувати усі величини, так як вони не є вимірюваними, однак такі, що впливають на характеристики та результати вимірювань.

Базовий алгоритм оцінювання невизначеності вимірювань має таку структуру:

- 1) складання рівняння з вхідними та вихідними величинами;
- 2) визначення стандартних невизначеностей вхідних величин;
- 3) визначення вкладу невизначеності вхідних величин в невизначеність вимірюваної величини;
- 4) визначення сумарної стандартної невизначеності та розширеної невизначеності вимірюваної величини, при цьому стандартна невизначеність є числовою характеристикою, а розширена – інтервальною;
- 5) запис повного результату вимірювання;
- 6) складання бюджету невизначеності.

Значення вхідних величин знаходять шляхом одноразового або багаторазового вимірювання та оцінки з інших джерел.

При проведенні багаторазових вимірювань x одержують n -ну кількість результатів спостережень та обраховують середнє арифметичне значення \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.13)$$

Стандартні невизначеності вхідних величин поділяються на невизначеності типу А (U_A) або типу В (U_B).

Стандартну невизначеність типу А знаходять як наближену оцінку стандартного відхилення середнього арифметичного за формулою:

$$U_A(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.14)$$

Стандартна невизначеність U_A резонансного кута θ_{min} для методу ППР може бути розрахована як:

$$U_A(\overline{\theta_{min}}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\theta_{mini} - \overline{\theta_{min}})^2} \quad (2.15)$$

де $\bar{\theta}_{\min}$ – середнє арифметичне значення результатів вимірювання резонансного кута. Вплив випадкової похибки на результат вимірювання зменшується зі збільшенням числа вимірювань резонансного кута, тому під час вимірювань записується часова кінетика.

Оцінювання стандартної невизначеності типу А ґрунтується на статистичному розподілі ймовірності вибірки, типу В – на прийнятому законі розподілу ймовірності, яка оцінюється з впевненістю, що подія відбудеться. [117].

Стандартна невизначеність типу В залежить від апріорної інформації та знаходиться на основі аналізу всіх доступних даних. Якщо вхідна величина з систематичною похибкою з межами $\pm x_i$, то її невизначеність обчислюється за формулою $U_B = \pm x_i / \sqrt{\alpha_i}$, де α_i – коефіцієнт, що відповідає прийнятому закону розподілу. Припускаємо, що відхилення описується рівномірним законом розподілу для симетричних границь $\pm x_i$.

До основних факторів, які вносять невизначеність у вимірювання методом ППР, відносяться зміна довжини хвилі випромінювання, температури, вплив конструкторсько-технологічних факторів, зокрема як топологія поверхні металу, так і підкладинки, відхилення товщин шарів від номінального значення. Температурний фактор включає коливання температури навколишнього середовища, нагрівання вимірювального обладнання, хімічні процеси в досліджуваних речовинах з виділенням тепла, різниця температур на початку довготривалих вимірювань та після їх завершення [118]. Зміна температури впливає на зміну показника заломлення n і коефіцієнта згасання k металевого шару із зменшенням в ньому щільності електронів при термічному об'ємному розширенні металу та тепловим коливанням кристалічної ґратки [119]. Зі зміною температури змінюється довжина хвилі випромінювача (лазера) приблизно на 0,12 ... 0,15 нм/К [120]. Від зміни температури залежить зміна показника заломлення призми. У приладах «Плазмон» використовуються два типи скляних призм зі скляними підкладинками, які виготовлені з оптичного скла типу флінт марки Ф1 для рідких середовищ (показник заломлення $n_D =$

1,6128±0,0001, температурний коефіцієнт показника заломлення $dn/dT = 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та типу К8 для газоподібних ($n_D = 1,5163 \pm 0,0001$, $dn/dT = 1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Проте найбільший температурний вплив чинить температурна зміна аналіту, наприклад для дистильованої води температурний коефіцієнт показника заломлення дорівнює $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Для зменшення температурної похибки вимірювання застосовується комплексна термостабілізація в приладах «Плазмон»: підтримується необхідна температура як досліджуваного зразка, включаючи резервуари з досліджуваними речовинами, так і приладу в цілому. Порівнянням з опорним каналом, в якому паралельно проводяться вимірювання, також усувається температурний дрейф.

Для оцінювання зміни вихідної величини зі зміною оцінок вхідних величин розраховується коефіцієнт чутливості як часткова похідна для кожної вхідної величини $c_i = \frac{\partial F}{\partial x_i}$. Коефіцієнт чутливості c_i легко обраховується, коли модельне рівняння просте. Визначають вклад невизначеності вхідних величин в невизначеність вимірюваної величини як добуток стандартної невизначеності на коефіцієнт чутливості:

$$u_i(y) = |c_i| u(x_i) \quad (2.16)$$

Вплив основних параметрів ППР-сенсора як n_p , ε_r , d_m , а також величини показника заломлення досліджуваного середовища та їх відхилення на величину похибки результату вимірювання резонансного кута можна оцінити проаналізувавши відповідні коефіцієнти чутливості, які є частковими похідними функції перетворення за відповідними параметрами. При цьому коефіцієнти чутливості залежать від абсолютних величин відповідних параметрів, а ця залежність є нелінійною. Розраховані коефіцієнти чутливості для номінальних значень параметрів ППР-сенсора для рідинних середовищ ($\theta_{min}=62,93054$) і для газових ($\theta_{min}=43,30621$) наведено у таблиці 2.2, де n_m – показник заломлення металу та його коефіцієнт екстинкції k_m . Чутливість ППР-сенсора для рідинних середовищ більша, ніж для газових.

Таблиця 2.2. Значення коефіцієнтів чутливості

Величина	Значення для газових середовищ	Коефіцієнт чутливості	Значення для рідких середовищ	Коефіцієнт чутливості
n_p , RIU	1,514097	-34,649	1,608442	-66,045
λ , нм	650	-0,000685	650	0,00003
d_m , нм	47	0,00902	47	-0,0004
n_m	0,23	0,073913	0,23	0,31522
k_m	3,62	-1,0898	3,62	-4,7244
n_a , RIU	1,00029	60,081	1,3314	102,919

Зміна показника заломлення аналіту є інформативною, зміна інших параметрів вносить у результат вимірювання невизначеність. Найбільший вплив на величину загальної похибки чинить зміна показника заломлення призми ПВВ, а найменший – товщина золотого плазмон-підтримуючого шару та довжина хвилі випромінювання.

Вираз для оцінки невизначеності вимірювання для вимірювального перетворювача на основі ППР, описується рівнянням:

$$U_{\theta} = \sqrt{c_{d_m}^2 \cdot u_{d_m}^2 + c_{n_p}^2 \cdot u_{n_p}^2 + c_{\varepsilon_r}^2 \cdot u_{\varepsilon_r}^2 + c_{n_a}^2 \cdot u_{n_a}^2 + c_{\lambda}^2 \cdot u_{\lambda}^2 + c_T^2 \cdot u_T^2} \quad (2.17)$$

де, $u_x = \Delta x / \sqrt{3}$ – невизначеність величин для симетричних границь $\pm x$;

Δd_m – похибка товщини шару золота, ± 2 нм;

Δn_p – похибка показника заломлення призми, $\pm 0,0001$ RIU;

Δn_a – похибка показника заломлення аналіту, $\pm 0,00002$ RIU;

$\Delta \lambda$ – абсолютна похибка довжини хвилі випромінювання, ± 5 нм;

c_i – відповідні коефіцієнти чутливості (таблиця 2.2).

Такі параметри, як ε_r , що входить до функції перетворення, та температурна зміна за період кутового сканування, не враховані з наступних причин. Дійсна складова діелектричної проникності ε_r ($\varepsilon_r = n_m^2 + k_m^2$)

залишається сталою для металевих плівок отриманих за однією технологією при зміні товщини металевого шару в межах ± 5 нм від номінального значення і при абсолютній товщині плівки понад 40 нм [121]. А оскільки номінальна товщина плівки золота має значення 50 нм, то величину дійсної складової діелектричної проникності можна вважати незмінною. Значення похибок Δd_m , $\Delta \lambda$ були визначені експериментально і Δn_p , Δn_a взяті з нормативної документації. Оцінені невизначеності резонансного кута становлять: 39 кут.сек. (для повітря) та 15 кут.сек. (для води).

Сумарна стандартна невизначеність:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (2.18)$$

Розширена невизначеність визначається як добуток коефіцієнта охоплення k_p , де p – ймовірність охоплення, і сумарної стандартної невизначеності:

$$U = k_p \cdot u(y) \quad (2.19)$$

Для випадку застосування нормального закону розподілу (коефіцієнт охоплення $k = 2$ при $p \sim 0,95$) розширена невизначеність:

$$U = k \cdot u_c = 2 \cdot u_c \quad (2.20)$$

Результат вимірювання резонансного кута може бути записаний як: $\theta_{\min} = \overline{\theta_{\min}} \pm U$, $p \sim 0,95$. Такий порядок оцінювання вимірювання відповідає міжнародним правилам оцінювання невизначеності.

2.2. Аналіз резонансної характеристики відбиття та методів визначення її мінімуму

Зміна показника заломлення аналіту n_a викликає зміну частоти поверхневого плазмону ω_p , який є поверхневою електромагнітною хвилею, що розповсюджується вздовж межі поділу провідник-діелектрик та загасає за експонентою, як у напрямку поширення хвилі, так у напрямку перпендикулярному межі поділу провідник-діелектрик, тобто у напрямку аналіту. Чим повільніше загасає поле поверхневого плазмону, тим глибше воно проникає в аналіт, що збільшує величину зсуву резонансного кута та підвищує чутливість ППР-сенсора. Глибина проникнення загасаючого поля залежить як

від довжини хвилі р-поляризованого світла, так і від оптичних констант тонкого провідного шару і діелектричних середовищ, а також перехідних шарів діелектрик-провідник та провідник-діелектрик, утворених неоднорідністю межі розділу, які можна виразити через величину відповідних наношорсткостей. Електромагнітна хвиля взаємодіє з багатошаровою структурою, при цьому абсолютні значення оптичних констант та товщини елементів такої структури будуть змінювати не тільки кутове положення характеристики відбиття, а й її форму, що впливатиме на точність визначення резонансного кута і як наслідок точність визначення показника заломлення аналіту. Для оцінки впливу вищенаведених характеристик багатошарової структури на метрологічні характеристики ППР-сенсорів необхідно промодельовувати такі структури та побудувати теоретичні характеристики відбиття.

Під час теоретичних досліджень вимірювального процесу є можливість задавати наближене до істинного значення величини і теоретично оцінювати похибку вимірювання. Тому в даній роботі побудова теоретичних характеристик відбиття виконувалась не тільки для оптимізації багатошарової структури з метою підвищення чутливості ППР-сенсорів, а також для оцінки ефективності застосування найпоширеніших методів обробки вимірювань для підвищення точності визначення резонансного кута. Щоб дізнатись результат вимірювання, наближений до істинного, здійснювали математичне моделювання характеристики відбиття на основі оптичної моделі в рамках макроскопічного підходу Максвелла. Для практичних вимірювань застосовують методи визначення положення мінімуму асиметричної характеристики відбиття при ППР.

Для побудови теоретичних характеристик відбиття використовували формули Френеля і математичний формалізм матриць розсіювання Джонса [122] за методикою описаною у роботі [123]. За оптично більш щільне середовище взято скляну призму ПВВ, за оптично менш щільне середовище – аналіти. В якості тонкого провідного шару обрано метал (золото). При цьому аналізували випадок присутності додаткового діелектричного шару між

металом та аналітом. Враховувались також перехідні шари: «скло-метал», «метал-діелектрик» та «діелектрик-аналіт». Теоретична характеристика відбиття $R(\theta)$ будувалась для багатошарової системи “скло – перехідний шар – метал – перехідний шар – діелектрик – перехідний шар – аналіт” і p -поляризованого монохроматичного випромінювання.

Поляризоване світло у ППР-сенсорах проходить через багатошарову металеву плівку, яка розташовується між напівнескінченими середовищем і підкладкою. Для багатошарової металодіелектричної структури [49], що складається з 1, 2, 3, ..., j , m плоскопаралельних, однорідних та ізотропних шарів, які розміщуються між двома напівбезкінченими середовищами: аналітом (0) і склом (матеріал призми) ($m+1$), використовувалась 2×2 матриця розсіювання S (2.21). Кожен шар характеризувався комплексним показником заломлення n_j та товщиною d_j . Показники заломлення аналіта і скла призми – $n_a = n_0$ і n_{m+1} . Матриця розсіювання визначалась для межі розділу I_{ab} двох шарів a і b та матриць цих шарів L (2.21) як добуток матриць (2.22) [122]:

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)} \quad (2.21)$$

$$I_{ab} = \begin{bmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{bmatrix} \quad L = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

де r_{ab} – коефіцієнт відбиття для межі розділу двох середовищ, β_j – фазова товщина шару (2.23) [122].

$$\beta_j = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_j \cos \theta_j \quad (2.23)$$

n_j – комплексний показник заломлення відповідного шару,

θ_j – кут падіння електромагнітної хвилі для відповідного шару,

λ – довжина хвилі p -поляризованого монохроматичного випромінювання,

d_j – товщина шару.

Інтегральний коефіцієнт відбиття Френеля визначається елементами першого стовпця матриці S розсіювання для p -поляризації (2.24) [122]:

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \quad (2.24)$$

Френелівські коефіцієнти відбиття і пропускання для межі розділу двох середовищ, що показані у виразі (2.24), визначаються зі значень комплексних показників заломлення відповідних середовищ і значень кута падіння на межі розділу цих середовищ. Ці значення можна знайти при послідовному застосованні закону Снеліуса (2.25) [122]:

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 = \dots = n_j \sin \theta_j = \dots = n_{m+1} \sin \theta_{m+1} \quad (2.25)$$

Використовуючи вираз для інтегрального коефіцієнту відбиття R_p , на основі математичного моделювання будували характеристики відбиття $R(\theta)$ [124]. Математичне моделювання характеристики відбиття $R(\theta)$ виконували за вихідними параметрами оптичної схеми ППР-приладу серії «Плазмон» на основі наведеної вище багатошарової моделі, через яку проходило світло від джерела p -поляризованого монохроматичного випромінювання (лазера приладу) до фотоприймача.

Форма характеристики відбиття при ППР й резонансний кут визначаються оптичними властивостями металу і діелектричного шару та фізико-хімічних процесів на поверхні. В результаті зміни діелектричної проникності досліджуваного середовища, а відповідно й показника заломлення відбувається зміна форми характеристики відбиття, частковим випадком якої є зсув резонансного кута θ_{min} . Найпоширеніший метод для визначення резонансного кута – поліноміальний метод, який залежить від форми характеристики відбиття. Оскільки характеристика відбиття при ППР несиметрична, будь-які зміни в аналізі призводять до збільшення похибки визначення положення резонансного кута чисельними методами. З метою оптимізації математичної процедури визначення мінімуму характеристики відбиття розроблено метод середньої лінії (МСЛ) [125]. Резонансний кут визначається при використанні МСЛ як точка перетину осі кутів падіння світла та лінії, що проходить через середини відрізків, які сполучають еквірівневі точки на схилах характеристики відбиття $R(\theta)$ в діапазоні кутів ПВВ. Було досліджено зміну абсолютної

похибки вимірювання θ_{min} відносно зміни довжини хвилі випромінювання, зміни показника заломлення та температурної зміни для багатошарової металодіелектричної структури "скло-метал-досліджуване середовище" методом середньої лінії та найпоширенішим методом апроксимації поліномом n -го степеня, відповідно до методики описаної в [126]. Товщина металевої плівки золота обиралась та, яка забезпечує найменше значення інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття для кожної довжини хвилі випромінювання.

Для визначення резонансного кута використовували метод апроксимації поліномами характеристики відбиття. Визначення коефіцієнтів апроксимації відбувається за такими критеріями як: рівномірного наближення, середньоквадратичного наближення (метод найменших квадратів), інтерполяційного (точкового) наближення.

Апроксимацію резонансної характеристики відбиття здійснювали методом найменших квадратів, при якому досягається мінімальна середньоквадратична похибка, що забезпечує високу точність апроксимації [127]. Метод найменших квадратів використовується для наближення експериментальних даних аналітичною формулою в m точках x_j, y_j ($j = 1, 2, \dots, m$) поліномом степеня n :

$$y(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (2.26)$$

Коефіцієнти a_i визначали з умови:

$$\min \sum_{j=1}^m w_j \left(y_j - \sum_{i=0}^n a_i x_j^i \right)^2, \quad (2.27)$$

де w_j – ваговий коефіцієнт зі значенням $0 \leq w_j \leq 1$ для j точок [128].

Будували характеристики відбиття ППР і визначали резонансний кут при зміні показника заломлення у діапазоні від 1,33 до 1,50, який відповідає діапазону показників заломлення переважної більшості досліджуваних рідких середовищ. Характеристики відбиття були побудовані з кроком 0,01 градуса, що відповідає кроку кутових вимірювань ППР-приладу «Плазмон-6» [129]. Для порівняння використовувались значення резонансних кутів, які були визначені

при побудові резонансної характеристики з кроком 0,00005 градуси для обраного діапазону показників заломлення, що наближало їх значення до істинних для заданої багатошарової структури.

Досить важливим є аналіз впливу кількості вимірних точок в обраному діапазоні апроксимації даних $\Delta\theta$ на похибку вимірювання резонансного кута [72], оскільки знизити похибку можна шляхом апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів на вузьких інтервалах всієї характеристики відбиття або в певній області резонансної характеристики. Згідно з чим, обирали певний кутовий діапазон в області мінімуму резонансної характеристики на осі кутів відбиття (вісь X). Вибір множини x_j , y_j , а саме діапазону точок, характеристики відбиття $R(\theta)$ виконували за умови:

$$x_j < \theta_{\min} < x_k, \quad x_k - x_j = \Delta\theta, \quad (2.28)$$

де $\Delta\theta$ варіювали від 0,125 кут. град. до 0,4 кут. град. з метою зменшення залежності коефіцієнтів апроксимуючих поліномів від асиметричності характеристики відбиття. Проведено аналіз невеликої частини характеристики відбиття поблизу мінімуму з діапазонами 0,4, 0,2 та 0,125 кут. град. для таких методів: МСЛ, поліноміальних методів 2-го та 3-го степенів. Для кутових діапазонів 0,2 кут. град. та 0,125 кут. град. характеристики відбиття апроксимували поліномом 2-го та 3-го степенів з наступним визначенням мінімуму. Для кутових діапазонів 0,4 кут. град., 0,2 кут. град. та 0,125 кут. град. використовували метод середньої лінії.

Для оцінювання точності вимірювання використано абсолютну похибку вимірювання, яка визначалась як різниця між значенням резонансного кута для аналізованого методу та опорним значенням резонансного кута, наближеним до істинного, на змодельованій теоретичній характеристиці відбиття. Опорне значення (англ. — *reference value*) — значення величини, яке використовується як основа для зіставлення зі значеннями величини того ж роду. Прийняте опорне значення — значення, приписане величині для певної мети, що має достатньо малу чи нехтовно малу (для певного аналізу) невизначеність [68]. Оцінка похибки виконувалась на основі розрахунків та моделювання

характеристики відбиття при ППР. На рис. 2.2.1 наведено розраховані для поліномів 2-го, 3-го степеня та методу середньої лінії значення абсолютних похибок визначення резонансного кута для певних показників заломлення в залежності від кутового діапазону визначення мінімуму резонансної характеристики відбиття.

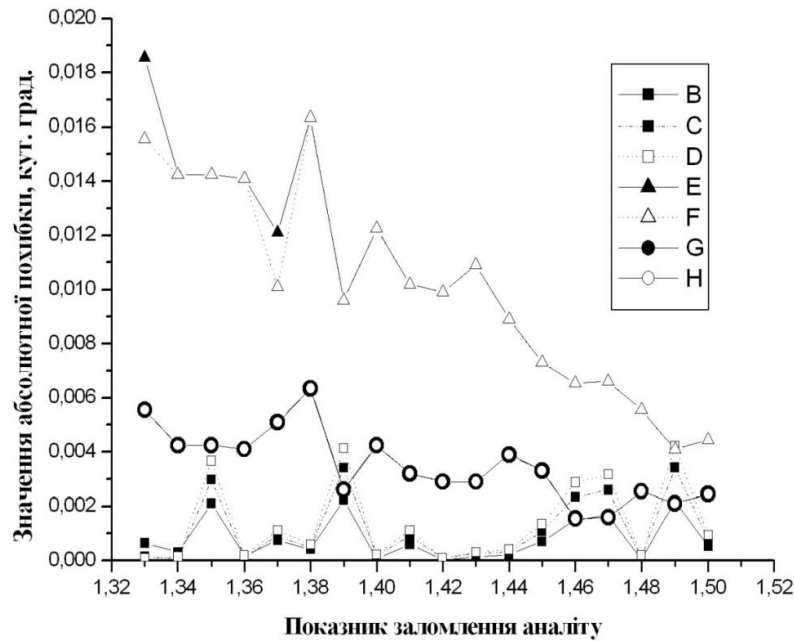


Рис. 2.2.1. Залежність розрахованої абсолютної похибки визначення резонансного кута від показника заломлення для трьох методів з різними кутовими діапазонами визначення мінімуму: методу середньої лінії для діапазонів **B** – 0,4 кут. град., **C** – 0,2 кут. град., **D** – 0,125 кут. град., апроксимації поліномом 2-го степеня для діапазонів **E** – 0,2 кут. град., **G** – 0,125 кут. град., апроксимації поліномом 3-го степеня для діапазонів **F** – 0,2 кут. град., **H** – 0,125 кут. град. [130]

Чим більший кутовий діапазон визначення мінімуму, тим більша похибка визначення резонансного кута для методу апроксимації поліномами (рис. 2.2.1). Методи апроксимації поліномом 2-го та 3-го степенів для кожного кутового діапазону мають майже однакові абсолютні похибки, які зменшуються зі зростанням показника заломлення досліджуваної речовини. Похибка зменшується зі зростанням показника заломлення для методів апроксимації поліномами через зміну форми характеристики відбиття, яка пов'язана з

протіканням фізичних процесів на поверхні збудження поверхневих плазмонів [130].

Найменша абсолютна похибка, середнє значення якої дорівнює 0,0008 кут. град., характерна для методу середньої лінії для кутового діапазону визначення мінімуму 0,4 кут. град., що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в область визначення мінімуму. Звідси слідує, що чим більша область характеристики відбиття, тим з меншою похибкою можливо визначити мінімум характеристики відбиття ППР для методу середньої лінії і навпаки для методу апроксимації поліномами. Середнє значення похибки для методу середньої лінії менше у 2,5 рази від методів апроксимації поліномом для кутового діапазону визначення мінімуму 0,125 кут. град. та у майже 8,5 разів для кутового діапазону 0,2 кут. град. при зміні показників заломлення з 1,33 до 1,5 [130].

Також було проведено дослідження залежності похибки резонансного кута при зміні температури досліджуваного середовища від 20 до 60°C для МСЛ та методів апроксимації поліномом 2-го і 3-го степенів з різними діапазонами визначення мінімуму характеристики відбиття (рис. 2.2.2).

Дослідження проводили для певного аналіту (деіонізована вода). Найбільша похибка визначення резонансного кута була для поліноміального методу з кутовим діапазоном визначення кутового положення мінімуму 0,2 кут. град. порівняно з діапазоном 0,125 кут. град., що пов'язано з тим, що чим більший кутовий діапазон потрапляє в область апроксимації, тим менше наближення апроксимаційної кривої до характеристики відбиття через вплив її форми, різниці між крутизною лівого і правого схилів.

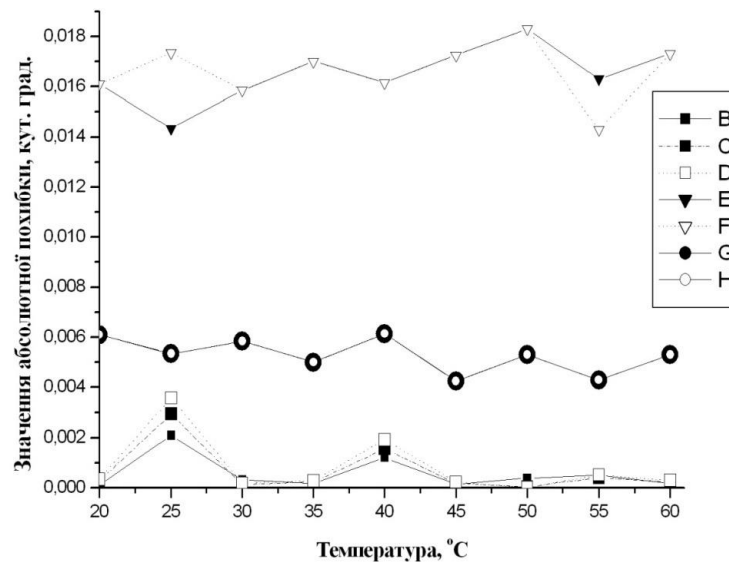


Рис. 2.2.2. Залежність розрахованої абсолютної похибки визначення резонансного кута від температури аналіту для трьох методів з різними кутовими діапазонами визначення мінімуму: методу середньої лінії для діапазонів **B** – 0,4 кут. град., **C** – 0,2 кут. град., **D** – 0,125 кут. град., апроксимації поліномом 2-го степеня для діапазонів **E** – 0,2 кут. град., **G** – 0,125 кут. град., апроксимації поліномом 3-го степеня для діапазонів **F** – 0,2 кут. град., **H** – 0,125 кут. град. [130]

Метод середньої лінії забезпечує меншу похибку визначення мінімуму характеристики відбиття та менший розкид її значень в діапазоні вищих температур, що може бути використано для подальшого застосування методу.

Результати моделювання показали, що в методі апроксимації поліномом величина похибки зростає також зі збільшенням довжини хвилі випромінювання [131], що пов'язано з непараболічністю характеристики відбиття $R(\theta)$, а також збільшенням асиметрії характеристики відбиття з ростом довжини хвилі випромінювання. Для цього випадку метод середньої лінії забезпечує менше в 6 разів значення абсолютної похибки, ніж у методі апроксимації поліномом. Найбільший позитивний ефект був досягнутий для двох довжин хвиль випромінювання 700 і 970 нм, що пов'язано з формою характеристик відбиття $R(\theta)$.

В порівнянні з поліноміальними методами метод середньої лінії має більшу точність визначення положення мінімуму характеристики відбиття

через меншу залежність від її несиметричності, яка пов'язана з протіканням фізичних процесів на металевій поверхні збудження поверхневих плазмонів.

2.3. Вплив додаткового шару та шорсткості в багат шаровій структурі сенсора на вимірювання

2.3.1. Аналіз шорсткості в багат шаровій структурі сенсора

Зазвичай поверхню чутливого елемента сенсора розглядають як ідеально гладку, проте реальні металеві плівки маю шорстку поверхню, що пов'язано з технологією їх виготовлення. Шорсткість впливає на властивості поверхневого плазмона (глибину проникнення та відстань розповсюдження), яка характеризується перепадом висот і може бути визначена з топології поверхні, отриманої методом атомно-силової мікроскопії. Для найбільш достовірної оцінки впливу наношорсткості на розповсюдження поверхневих плазмонів застосовують модель запропоновану в роботі [132], яка включає два перехідні шари: скло-метал та метал-повітря. Ця модель є більш складною, ніж одноперехідна [133], запропонована Кречманом.

Наявність наношорсткості сприяє загасанню поверхневих плазмонів внаслідок розсіяння хвилі на неоднорідностях, що скорочує відстань розповсюдження L_{SPx} і глибину проникнення поля у напрямку нормалі до поверхні як у метал, так і у діелектрик. Шорсткість поверхні металу впливає на величину хвильового вектора k_{sp} поверхневого плазмона, що проявляється як розширення характеристики відбиття в околі резонансу та зсув її мінімуму у бік більших кутів опромінення. У цьому випадку формулу (2.3) слід записати у вигляді (2.29), враховуючи приріст хвильового вектора Δk_{spRx} :

$$\overline{k_{sp}} = \overline{k_{spx}} + \overline{\Delta k_{spx}} + \overline{\Delta k_{spRx}}, \quad (2.29)$$

$$\overline{k_{sp}} = (k_{spx} + i \cdot \Gamma_i) + (\Delta k_{spx} + i \cdot \Gamma_{rad}) + (\Delta k_{spRx} + i \cdot \Gamma_{iR}) \quad (2.30)$$

Радіаційна складова хвильового вектору поверхневого плазмона взаємопов'язана з наношорсткістю поверхні металевої плівки і також є величиною комплексною, яка складається з дійсної та уявної складових, перша з яких Δk_{spRx} відповідає за кутовий зсув резонансного мінімуму характеристики

відбиття, а друга Γ_{iR} – за її розширення. В теоретичних моделях для опису та передбачення розсіяння електромагнітних хвиль, зокрема і поверхневих, як поверхневий плазмон, застосовуються для опису наношорсткості статистичні методи. Для опису стану поверхні застосовують автокореляційну функцію $h(\rho)$ (2.31), котра частіше виражається через функцію Гауса [134]. Хоча для тонких плівок, товщиною менше 100 нм, краще застосовувати експоненційну залежність [135], замість функції Гауса.

$$h(\rho) = \delta^2 \cdot e^{\left(\frac{-\rho^2}{\sigma^2}\right)} \quad (2.31)$$

де, ρ – відстань між двома точками на поверхні, нм;

δ – середньоквадратична шорсткість (rms – root-mean-square), нм;

σ – кореляційна довжина, м.

Автокореляційна функція описує статистичну зміну висот та оперує двома параметрами, які можна визначити з зображень досліджуваної поверхні, отриманих атомно-силовою мікроскопією: середньоквадратичної шорсткості δ та кореляційної довжини σ . Кореляційна довжина є відстанню, на якій функція $h(\rho)$ спадає у e разів від свого максимального значення.

Для визначення приросту хвильового вектора застосовували формалізм з додатка А.42 роботи [132], який включає складний математичний апарат, зокрема функції Бесселя. Для розрахунку застосовуються як величини δ та σ , так і оптичні константи золота ε_r та ε_i , а також складові хвильового вектора k_{sp} поверхневого плазмона. Враховуючи вищенаведене, вираз доповнюється ще дійсною складовою хвильового вектора Δk_{spRx} (2.32):

$$\theta_{\min} = \arcsin \left[n_p^{-1} \cdot (\varepsilon_{ra} + \operatorname{Re}\{r_{21}\}) \cdot \frac{2 \cdot \varepsilon_{ra}^3 \cdot e^{(-2kd_m \sqrt{|\varepsilon_r|} n_a \cdot \varepsilon_{ra})}}{|\varepsilon_r| + n_a^2} + \frac{\Delta k_{spRx}}{k} \right] \quad (2.32)$$

Вплив середньоквадратичної шорсткості 4 нм поверхні металевої плівки ППР-сенсора із шаром золота ($n_m=0,23+j\cdot3,62$), товщиною 47 нм, для постійного значення кореляційної довжини 200 нм на функцію перетворення для газових ($n_p=1,514097$) та рідких ($n_p=1,608442$) середовищ наведено на рисунку 2.3.1.

Для рідинного середовища розрахована $\Delta k_{spRx} = 4,51873 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$, а для газового – $\Delta k_{spRx} = -3,20981 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$.

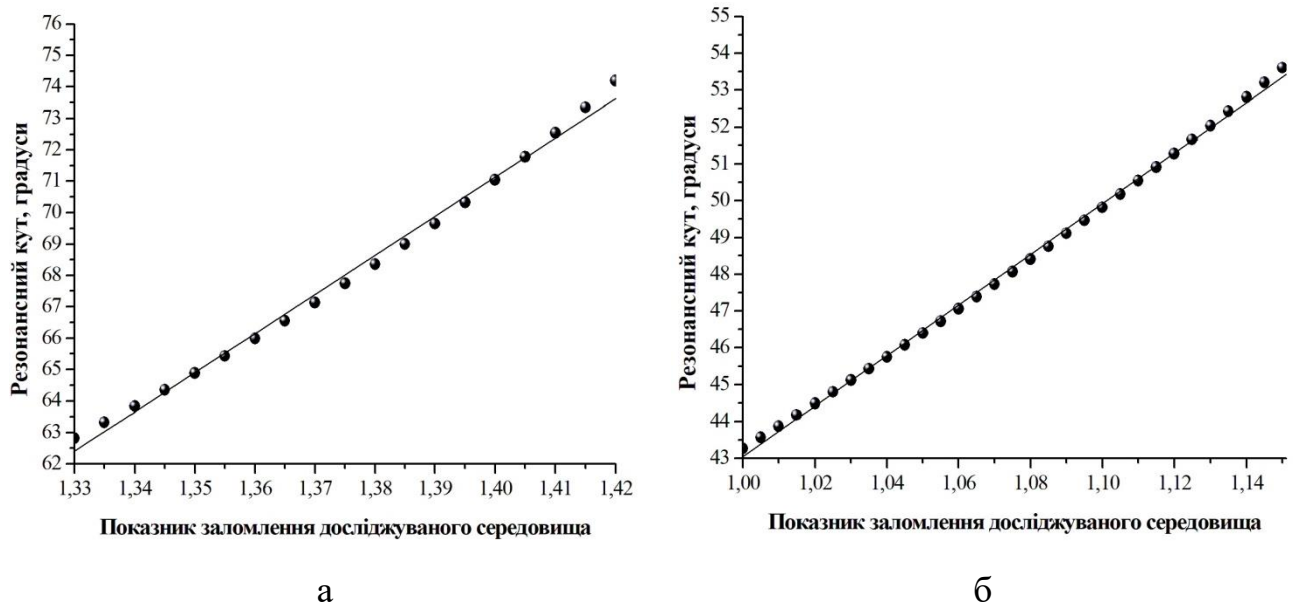


Рис. 2.3.1. Розраховані функції перетворення ППР-сенсора для рідинних (а) та газових (б) середовищ з врахуванням шорсткості

Графіки цих функцій апроксимуються функцією $y(x) = A + B \cdot x$ з відповідними коефіцієнтами. Функції перетворення для газових середовищ – $\theta_{min} = 68,71 n_a - 25,67$ з похибкою апроксимації 0,0003 % та $R^2 = 0,9985$, а для рідинних – $\theta_{min} = 124,72 n_a - 103,47$ з похибкою апроксимації - 0,0006 % та $R^2 = 0,9944$. Вплив шорсткості поверхні металевої плівки ППР-сенсора на параметри характеристики відбиття для газових середовищ, зокрема для кімнатного повітря, параметри розповсюдження поверхневих плазмонів та кутову чутливість ППР-сенсора наведено на рисунках 2.3.2 та 2.3.3.

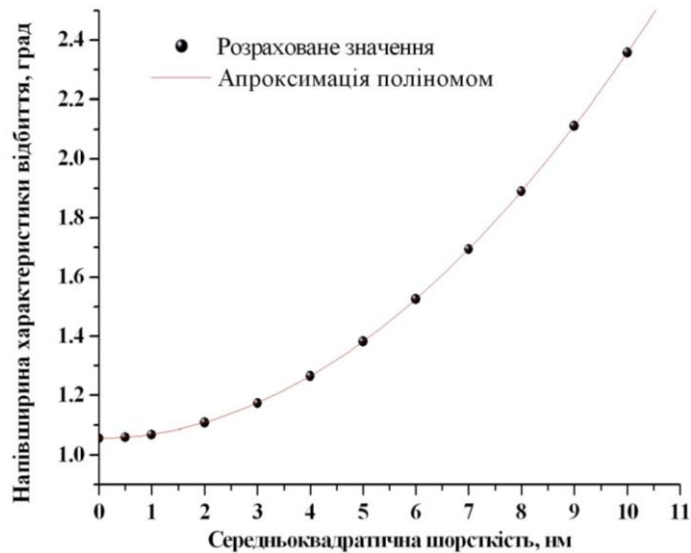


Рис. 2.3.2. Розрахована залежність півширини резонансної характеристики від середньоквадратичної шорсткості поверхні металевієї плівки ППР-сенсора

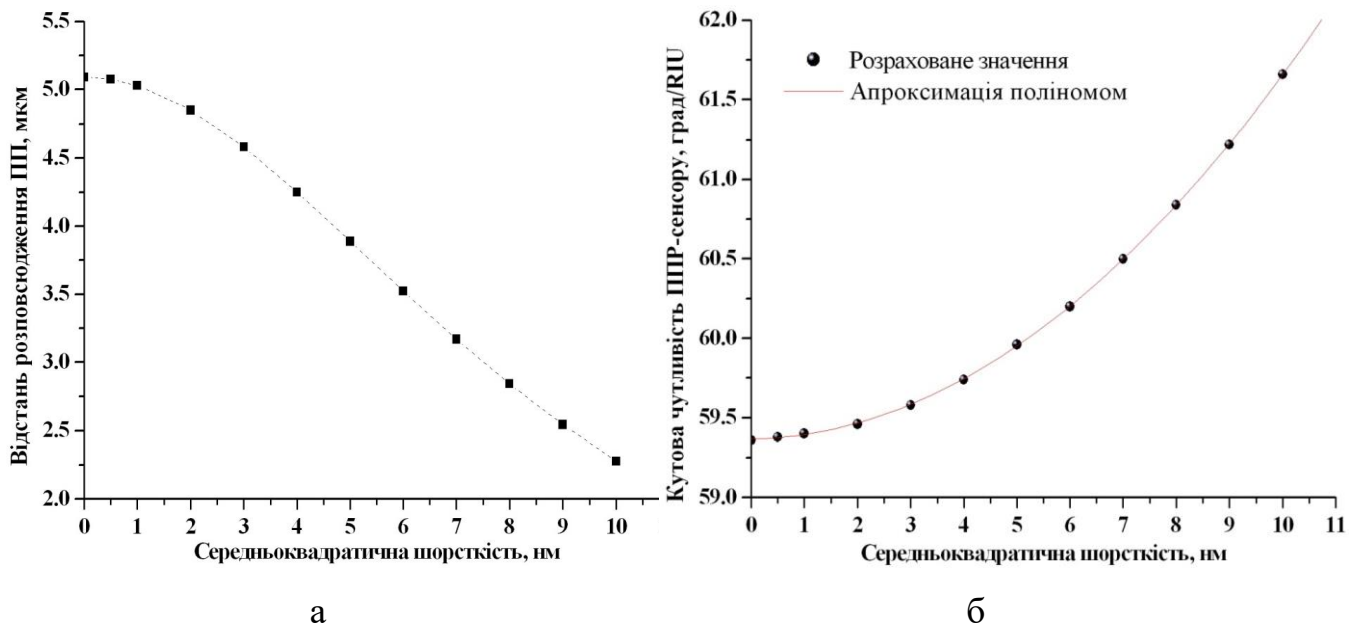


Рис. 2.3.3. Розраховані залежності відстані розповсюдження поверхневих плазмонів вздовж межі розділу повітря-золото (а) та кутлової чутливості ППР-сенсора (б) від середньоквадратичної шорсткості поверхні металу

Встановлено, що зі збільшенням середньоквадратичної шорсткості поверхні металевієї плівки зростають розраховані кутлова чутливість сенсора та півширина характеристики відбиття (рис. 2.3.2 та 2.3.3). При чому розширення характеристики відбиття негативно впливає на визначення її мінімуму, тому необхідно дослідити вплив шорсткості на точність визначення резонансного кута.

Для визначення впливу шорсткості поверхні між двома середовищами на точність визначення резонансного кута [136], [126] було використано модель багатошарової структури для ППР-сенсора з призмовим збудженням поверхневих плазмонів (рис. 2.3.4).



Рис. 2.3.4. Модель багатошарової структури

Теоретичні характеристики відбиття $R(\theta)$ були побудовані для багатошарової структури “діелектрик (скляна призма) – перехідний шар призма-метал – металевий шар – перехідний шар метал-аналіт – діелектрик (аналіт)” з використанням формул Френеля і математичного формалізму матриць розсіювання Джонса. З побудованих характеристик відбиття було визначено резонансний кут θ_{min} , інтенсивність в мінімумі характеристики відбиття R_{min} для довжини хвилі джерела випромінювання $\lambda = 650$ нм. Структура складалась з 5 шарів з оптичними параметрами n , k , d . Перший шар представляв собою аналіт у вигляді напівнескінченного середовища з показником заломлення n_a , другий шар – перехідний шар метал-аналіт з показником заломлення n_{ma} , третій шар – металевий шар з показником заломлення n_m та коефіцієнтом екстинкції k_m , четвертий шар – перехідний шар призма-метал з показником заломлення n_{mp} та п’ятий шар – призма, яка має показник заломлення n_p . Перехідні шари 2 та 4 описують стан поверхні з

врахуванням шорсткості та вводяться у модель з метою наближення структури до реальної.

Оптичні параметри перехідного шару, який відображав шорсткість поверхні, розраховували як функцію від оптичних показників верхнього і нижнього шарів між якими знаходиться перехідний шар. Для визначення оптичних параметрів перехідних шарів була застосована модель ефективного середовища Максвелла-Гарнета, яка найкраще описує діелектричну проникність композитних матеріалів [49] (2.24):

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_1}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_1} = q_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (2.33)$$

де ε_e – ефективна діелектрична проникність перехідного шару;

ε_1 – діелектрична проникність нижнього середовища;

ε_2 – діелектрична проникність верхнього середовища;

q_2 – відносна об'ємна частка верхнього середовища в перехідному шарі, $q_2 = 0,6$ [126].

Діелектрична проникність металевого шару визначалась комплексно як $\varepsilon_m = \varepsilon_{mr} + i \cdot \varepsilon_{mi}$, де ε_{mr} та ε_{mi} , відповідно, дійсна та уявна складові діелектричної проникності ε_m . Складові діелектричної проникності металу пов'язані з його показником заломлення [49] через співвідношення (2.34, 2.35):

$$\varepsilon_{mr} = n_m^2 + k_m^2 \quad (2.34)$$

$$\varepsilon_{mi} = 2n_m k_m \quad (2.35)$$

За товщину перехідного шару метал-аналіт d_{ma} взято середньоквадратичну шорсткість поверхні для декількох випадків: 0,96 нм, 1,50 нм, 1,97 нм, 2,57 нм, 3,51 нм, 4,40 нм, 5,04 нм [137]. Сумарна товщина металевого шару d_m золота з врахуванням висоти нерівностей поверхні з обох сторін становила 50 нм. Така товщина металевого шару золота використовується для переважної більшості ППР-сенсорів з довжиною хвилі збудження поверхневих плазмонів 650 нм, оскільки забезпечує більш глибокий зсув R_{min} та оптимальну півширину характеристики відбиття [10]. Товщина перехідного шару призма-метал d_{mp} становила 0,5 нм та залишалась незмінною,

показник заломлення призми $n_p = 1,51419$ [138]. Показник заломлення аналіту $n_a = 1,00027631$ (повітря) [139]. Параметри багатошарової структури для моделювання наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. Параметри багатошарової структури

Товщини перехідних шарів		Товщина металу	Металевий шар		Перехідний шар метал-аналіт		Перехідний шар призма-метал	
d_{ma} , нм	d_{mp} , нм	d_m , нм	n_m	k_m	n_{ma}	k_{ma}	n_{mp}	k_{mp}
0,96	0,5	49,27	0,18071	3,7651	0,3770	1,8504	0,3152	1,5335
1,50	0,5	49,00	0,18098	3,7646	0,3775	1,8501	0,3156	1,5331
1,97	0,5	48,77	0,18121	3,7641	0,3778	1,8498	0,3159	1,5328
2,57	0,5	48,47	0,18151	3,7636	0,3784	1,8495	0,3163	1,5324
3,51	0,5	48,00	0,18197	3,7627	0,3791	1,8489	0,3169	1,5317
4,40	0,5	47,55	0,18241	3,7618	0,3798	1,8484	0,3175	1,5311
5,04	0,5	47,23	0,18273	3,7612	0,3804	1,8481	0,3179	1,5307

При зміні товщини перехідного шару метал-аналіт, яка залежить від шорсткості, визначалась інтенсивність в мінімумі характеристики відбиття R_{min} (рис. 2.3.5). Залежність шорсткості від R_{min} описується функцією $y = 0,019x + 0,018$ з коефіцієнтом апроксимації 0,999.

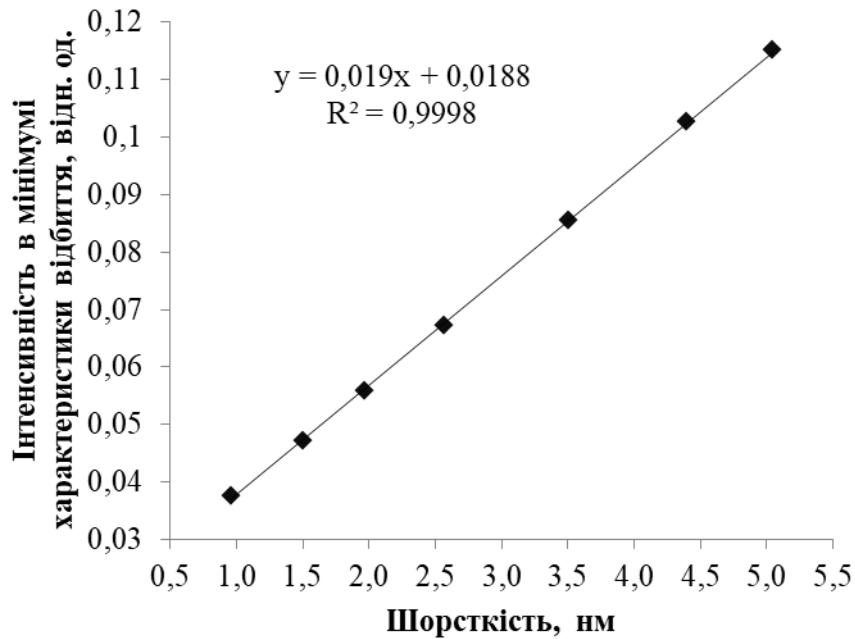


Рис. 2.3.5. Залежність інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття від шорсткості перехідного шару метал-аналіт

При збільшенні шорсткості металевому шару R_{min} збільшується, що пов'язано зі зменшенням товщини металевої плівки d_m , збільшенням показника заломлення та зменшенням коефіцієнта екстинкції перехідних шарів та металевому шару (табл. 2.3). При цьому глибина проникнення поля зменшується, що впливає на збільшення R_{min} зі зростанням шорсткості.

Для оцінки абсолютної похибки результату вимірювання, викликаної шорсткістю поверхні, визначались θ_{min} з характеристик відбиття, промодельованих з кроком сканування по куту 0,0001 град. та порівнювались з резонансними кутами, розрахованими такими методами: апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів та середньої лінії. Залежність абсолютної похибки вимірювання від шорсткості перехідного шару метал-аналіт наведено на рис. 2.3.6.

Зі збільшенням нанощорсткості для методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії похибка практично не змінюється і знаходяться в межах 50 ± 5 кут. сек. і 40 ± 10 кут. сек., відповідно, а для апроксимації поліномом 3-го степеня величина абсолютної похибки спочатку зростає від 50 кут.сек. до 110 кут.сек. для величини нанощорсткості 3,5 нм, а потім спадає до 60 кут. сек.

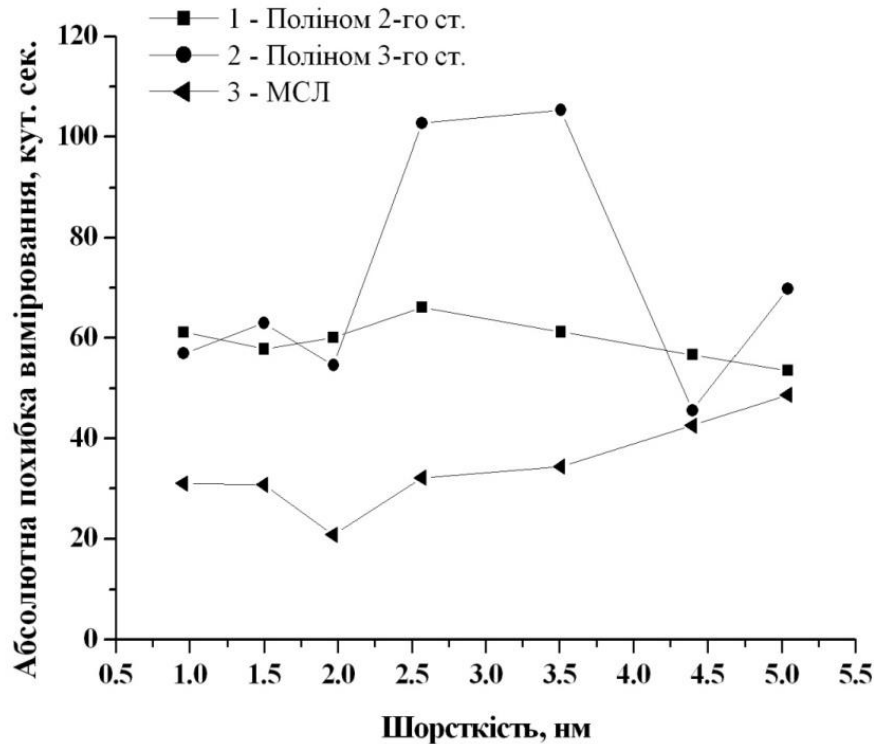


Рис. 2.3.6. Залежність абсолютної похибки визначення резонансного кута від шорсткості перехідного шару метал-аналіт

Таким чином, найменшу похибку вимірювання забезпечує метод середньої лінії. Похибки вимірювання для методу апроксимації поліномом 3-го степеня мають великий розкид значень при зміні шорсткості перехідного шару, що пов'язано з формою характеристики відбиття.

Також було визначено вплив наведених вище методів на точність визначення резонансного кута для випадку сталої товщини перехідного шару метал-аналіт і змінної товщини перехідного шару метал-призма. Товщина шару метал-аналіт обиралась 2,57 нм, яка рівна середньоквадратичній шорсткості поверхні золотого шару на скляній підкладинці після температурного відпалу при 150°C, що використовується в технології виготовлення чутливих елементів для ППР-сенсорів. Показники заломлення аналіту та призми: $n_a = 1,00027$ (повітря) та $n_p = 1,51419$ відповідно. Параметри багат шарової системи для моделювання наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4. Параметри багат шарової системи

Товщини перехідних шарів		Товщина металу	Металевий шар		Перехідний шар метал-аналіт		Перехідний шар призма-метал	
d_{ma} , нм	d_{mp} , нм		n_m	k_m	n_{ma}	k_{ma}	n_{mp}	k_{mp}
2,57	0,50	48,47	0,18151	3,7636	0,3784	1,8495	0,3163	1,5324
2,57	1,00	48,22	0,18175	3,7631	0,3787	1,8492	0,3166	1,5320
2,57	2,00	47,72	0,18225	3,7621	0,3796	1,8486	0,3172	1,5313
2,57	2,70	47,37	0,18259	3,7615	0,3801	1,8482	0,3177	1,5308
2,57	3,00	47,22	0,18274	3,7612	0,3804	1,8480	0,3179	1,5306
2,57	4,00	46,72	0,18323	3,7602	0,3812	1,8475	0,3185	1,5299
2,57	5,00	46,22	0,18373	3,7593	0,3820	1,8469	0,3192	1,5293

Для оцінки похибки результату вимірювання, викликані шорсткістю поверхні, визначались θ_{min} з характеристик відбиття, промодельованих з кроком сканування по куту 0,0001 град. та порівнювались з θ_{min} , розрахованими такими методами: апроксимації поліномом 2-го степеня та МСЛ (рис. 2.3.7).

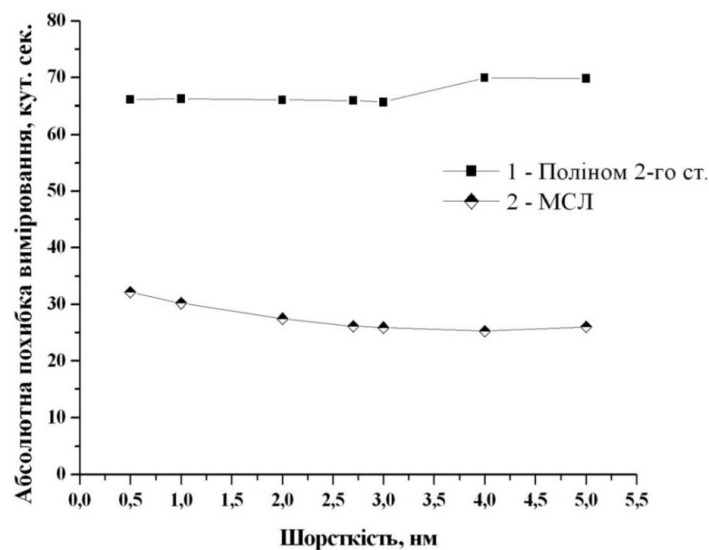


Рис. 2.3.7. Залежність абсолютної похибки визначення резонансного кута від шорсткості перехідного шару метал-призма

Найменшу похибку вимірювання забезпечує метод середньої лінії. При цьому зі збільшенням шорсткості перехідного шару метал-призма абсолютна похибка вимірювання майже не змінюється (рис. 2.3.7) внаслідок меншої зміни форми характеристики відбиття. Звідси слідує, що зміна перехідного шару метал-аналіт більше впливає на точність визначення резонансного кута різними методами, ніж зміна перехідного шару метал-призма.

2.3.2. Вплив додаткового діелектричного шару на вимірювання

Наявність додаткового діелектричного шару змінює величину хвильового вектора k_{sp} поверхневого плазмона, що проявляється як розширення характеристики відбиття в околі резонансу та зсув її мінімуму у бік більших кутів опромінення. При цьому розширення можливе лише за умови комплексної величини відносної діелектричної проникності додаткового шару ε_d , тобто коли мають місце діелектричні втрати на довжині хвилі, яка використовується для опромінення. У цьому випадку формулу (2.3) слід записати у вигляді (2.36), враховуючи приріст хвильового вектора Δk_{spDx} :

$$\overline{k_{sp}} = \overline{k_{spx}} + \overline{\Delta k_{spx}} + \overline{\Delta k_{spxDx}}, \quad (2.36)$$

$$\overline{k_{sp}} = (k_{spx} + i \cdot \Gamma_i) + (\Delta k_{spx} + i \cdot \Gamma_{rad}) + (\Delta k_{spxDx} + i \cdot \Gamma_{iD}) \quad (2.37)$$

Радіаційна складова хвильового вектору поверхневого плазмона викликана наявністю додаткового діелектричного шару товщиною d_d над металеву плівкою також є величиною комплексною та складається з дійсної та уявної складової, перша з яких Δk_{spDx} відповідає за кутовий зсув резонансного мінімуму характеристики відбиття, а друга Γ_{iD} – за її розширення в околі резонансу. У першому наближенні (2.38) величина вектору Δk_{spDx} прямує до значення невідпромінюючої складової хвильового вектора поверхневого плазмона k_{spx} , крім того він збільшується лінійно з ростом товщини d_d діелектричного шару (2.39):

$$\frac{2 \cdot \pi \cdot d_d \cdot \sqrt{\varepsilon_d}}{\lambda} \ll 1, \quad (2.38)$$

$$\overline{\Delta k_{spDx}} = \frac{\overline{\varepsilon_d} - \varepsilon_a}{\varepsilon_d \cdot \varepsilon_a} \cdot \varepsilon_{ra}^4 \cdot \frac{|\varepsilon_r| + \overline{\varepsilon_d}}{|\varepsilon_r| + \varepsilon_a} \cdot \frac{d_d}{\sqrt{|\varepsilon_r|}} \quad (2.39)$$

Враховуючи вищенаведене, вираз (2.12) доповнюється ще дійсною складовою хвильового вектора Δk_{spDx} , котра у випадку діелектрику з низьким рівнем втрат описується формулою (2.39), де величина ε_d має лише дійсну складову, а величина $\Gamma_{iD}=0$:

$$\theta_{\min} = \arcsin \left[n_p^{-1} \cdot (\varepsilon_{ra} + \operatorname{Re}\{r_{21}\}) \cdot \frac{2 \cdot \varepsilon_{ra}^3 \cdot e^{(-2kd_m \sqrt{|\varepsilon_r|} n_a \cdot \varepsilon_{ra})}}{|\varepsilon_r| + n_a^2} + \frac{\Delta k_{spDx}}{k} \right] \quad (2.40)$$

У випадку наявності шорсткої поверхні металевої плівки і додаткового діелектричного шару у формулі 2.40 наводяться обидві складові хвильового вектора поверхневого плазмона: Δk_{spRx} та Δk_{spDx} .

Функції перетворення для ППР-сенсора з додатковим шаром політетрафторетилену, товщиною 5 нм ($n_d = 1,32$) для газових та рідких середовищ наведено на рисунку 2.3.8. Для рідинного середовища розрахована $\Delta k_{spDx} = -5,31404 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$, а для газового – $\Delta k_{spDx} = -6,80296 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$.

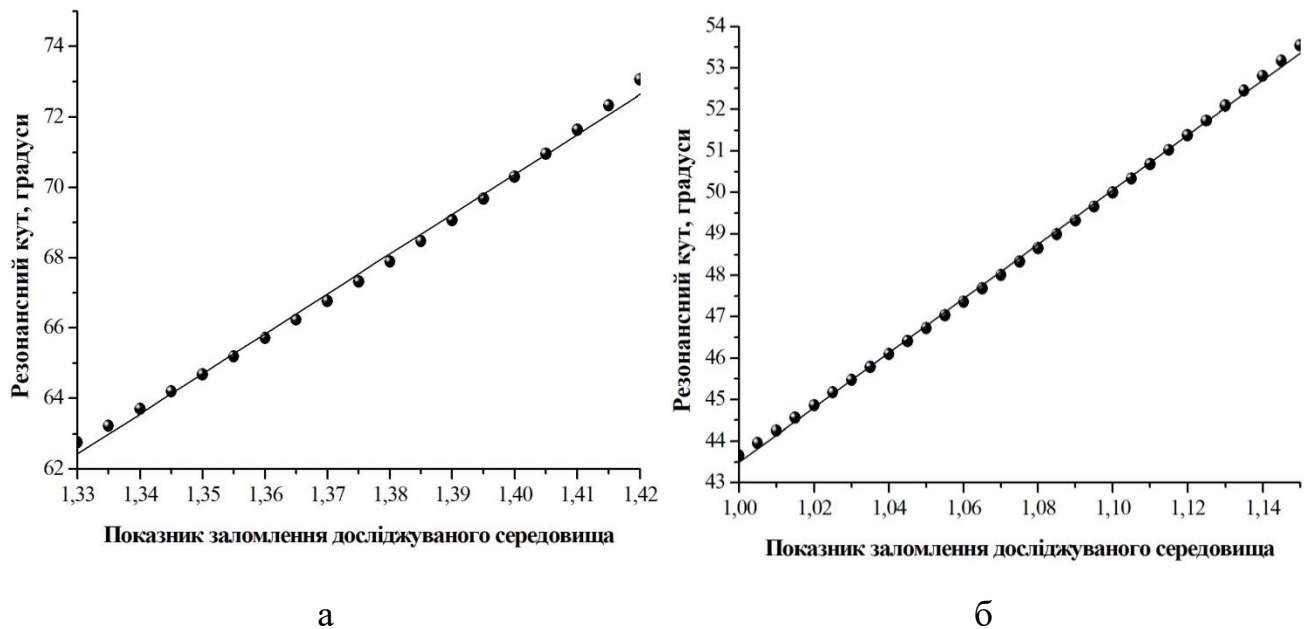


Рис. 2.3.8. Розраховані функції перетворення ППР-сенсора із шаром золота ($n_m=0,23+j\cdot3,62$) товщиною 47 нм та з додатковим верхнім діелектричним шаром для рідинних (а) та газових (б) середовищ

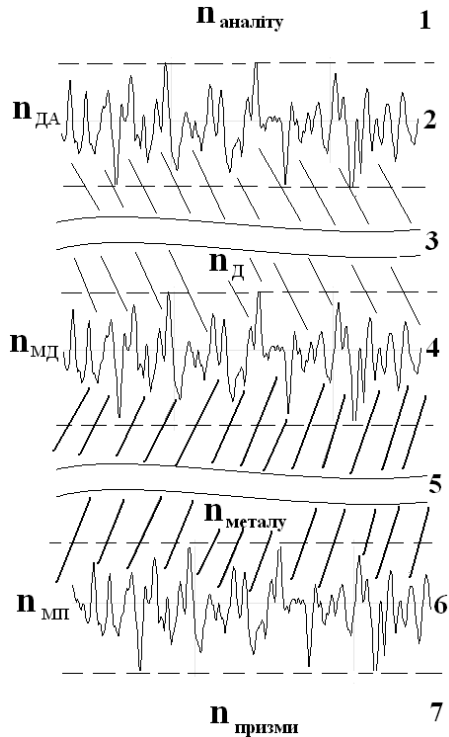
Графіки цих функцій апроксимуються функцією $y(x)=A+Bl \cdot x$ з відповідними коефіцієнтами. Функції перетворення для газових середовищ – $\theta_{min} = 65,75 n_a - 22,26$ з похибкою апроксимації 0,0003 % та $R^2 = 0,9992$, а для рідинних – $\theta_{min} = 113,45 n_a - 88,46$ з похибкою апроксимації - 0,0003 % та $R^2 = 0,9962$.

Застосування додаткових діелектричних шарів у вигляді оксидів металів, полімерних матриць, інших додаткових адсорбційних шарів на поверхні металевого шару чутливого елемента ППР-сенсорів дозволяє підвищити чутливість, оскільки пориста поверхня збільшує площу поверхні взаємодії електромагнітного поля поверхневого плазмону з досліджуваним середовищем. Додаткові пористі шари переважно використовуються для газової сенсорики, оскільки збільшується концентрація газоподібного аналіту на поверхні за рахунок абсорбції молекул аналіту в пори шару.

Для визначення впливу додаткового діелектричного шару на металевій поверхні на точність визначення резонансного кута було проведено математичне моделювання характеристик відбиття для різних товщин додаткового шару. В якості додаткового діелектричного шару обрано політетрафторетилен (ПТФЕ), який забезпечує хімічну стійкість чутливої поверхні сенсора. Моделювання було виконано для діелектричного шару зі значенням показника заломлення $n_d = 1,32$ [63] та діапазоном його товщини від 0 до 100 нм.

Для визначення впливу товщини додаткового шару між двома середовищами на точність визначення резонансного кута було використано модель з 7 шарів: аналіту (напівнескінченного шару), перехідного шару діелектрик-аналіт, діелектрика (ПТФЕ), перехідного шару метал-діелектрик, металевого шару (золота), перехідного шару призма-метал та призми (рис. 2.3.8) для довжини хвилі випромінювання 650 нм. В якості аналіту обрано газове середовище (повітря) з показником заломлення $n_a = 1,00027631$ [139], показник заломлення призми $n_p = 1,51419$ [138]. Шорсткість, а відповідно і товщина перехідного шару метал-призма становила 0,5 нм з оптичними параметрами $n_{mp} = 0,3163$ та $k_{mp} = 1,5324$ (табл. 2.3). Товщина шару золота

становила 48,47 нм з оптичними параметрами $n_m = 0,18151$ та $k_m = 3,7636$ (табл. 2.3). Товщина перехідного шару метал-діелектрик становила 2,57 нм з розрахованими за формулами (2.34), (2.35) оптичними параметрами $n_{md} = 0,344256$ та $k_{md} = 1,6757$. Товщина перехідного шару діелектрик-аналіт становила 2 нм з розрахованим показником заломлення $n_{da} = 1,12399$.



- 1 – аналіт (напівнескінченний шар);
- 2 – перехідний шар діелектрик-аналіт;
- 3 – діелектрик;
- 4 – перехідний шар метал-діелектрик;
- 5 – металевий шар;
- 6 – перехідний шар призма-метал;
- 7 – призма.

Рис. 2.3.8. Модель багатошарової структури

Для оцінки абсолютної похибки вимірювання θ_{min} , характеристики відбиття були промодельовані з використанням формул Френеля і математичного формалізму матриць розсіювання Джонса з кроком сканування по куту 0,0001 град. та порівнювались з θ_{min} , розрахованими такими методами: методами апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів та МСЛ (рис. 2.3.9).

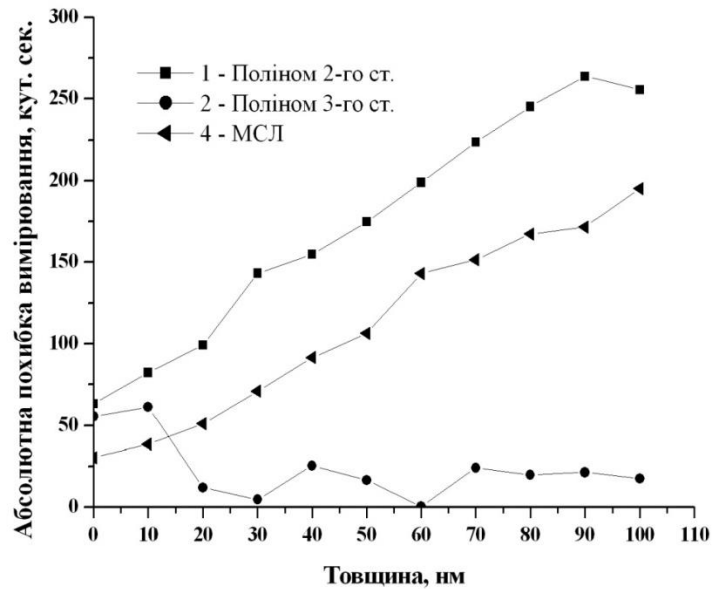


Рис. 2.3.9. Залежність абсолютної похибки визначення резонансного кута від товщини додаткового діелектричного шару

При застосуванні методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії зі зростанням товщини ПТФЕ абсолютна похибка визначення мінімуму характеристики відбиття зростає лінійно з майже однаковими швидкостями: 2,1 кут.сек./нм та 1,8 кут.сек./нм, відповідно. При цьому діапазон зміни значень похибок для цих двох методів при зростанні товщини діелектричного шару становить від 30 до 260 кут. сек. Кращу точність визначення резонансного кута забезпечує метод апроксимації поліномом 3-го степеню для якого майже відсутня залежність величини похибки від товщини діелектричного шару, за виключенням товщин діелектрика від 0 до 20 нм, де значення похибок спадають з 90 кут.сек. до 12 кут.сек. Для решти діапазону товщин середнє значення абсолютної похибки для цього методу становить 15 ± 10 кут. сек.

Виміряно півширину характеристики відбиття та інтенсивність відбитого світла в мінімумі характеристики відбиття для кожної товщини додаткового шару ПТФЕ (рис. 2.3.10).

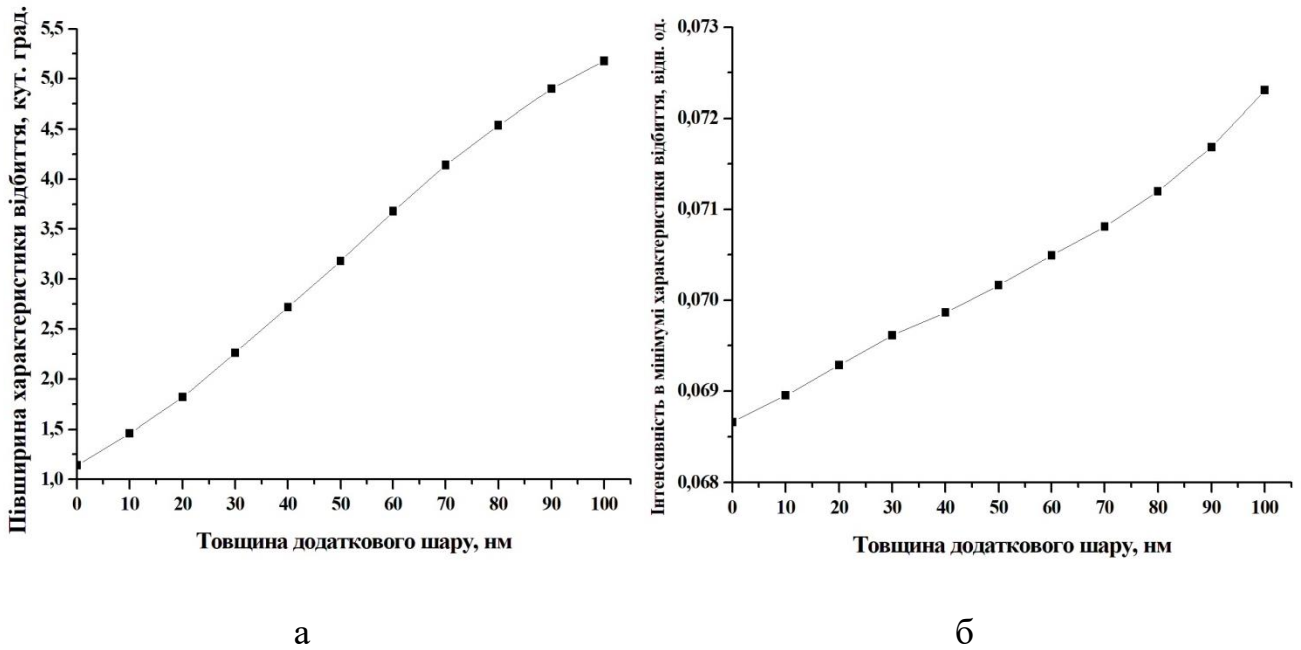


Рис. 2.3.10. Залежність півширини (а) та інтенсивності відбитого світла в мінімумі характеристики відбиття (б) від товщини додаткового шару

Зі зростанням додаткового діелектричного шару на поверхні металевого чутливого елемента змінюється форма характеристики відбиття, що проявляється як збільшення півширини (рис. 2.3.10, а) та інтенсивності відбитого світла в мінімумі характеристики відбиття (рис. 2.3.10, б). Це пов'язано з впливом додаткового шару на поширення поверхневих плазмонів. Виявлено, що метод апроксимації поліномом 3-го степеня не залежить від півширини характеристики відбиття, в той час як похибка вимірювання резонансного кута для інших методів залежить від півширини з коефіцієнтом кореляції 0,9 і більше.

Оскільки, додаткові адсорбційні шари забезпечують розширення характеристики відбиття, що в свою чергу знижує точність визначення резонансного кута, необхідно застосовувати методи, що дозволять визначати θ_{min} з меншою похибкою вимірювання.

2. 4. Вдосконалення методу визначення резонансного кута

Метод середньої лінії в порівнянні з методами апроксимації забезпечує меншу похибку вимірювання при різній товщині перехідних шарів, а відповідно й шорсткості. Проте кореляція 0,98 між величинами інтенсивності

відбитого світла в мінімумі характеристики відбиття R_{min} від абсолютної похибки для методу середньої лінії не дозволяє повністю усунути залежність методу від змін інтенсивності відбитого випромінювання. Для зменшення впливу зміни інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття на визначення резонансного кута було розроблено метод (додаток А). Алгоритм визначення резонансного кута складався з наступних кроків:

- визначення вимірних даних векторів нормованої інтенсивності R та відповідних кутів падіння світла F ;
- визначення максимальної інтенсивності R_{max} та мінімальної R_{min} за значенням вимірної нормованої інтенсивності відбиття вектору R ;
- знаходження значення елементу F_{min} вектора кутів падіння світла F з порядковим номером, відповідним елементу R_{min} вектору нормованої інтенсивності R ;
- зменшення кожного елементу вектору нормованої інтенсивності R на величину R_{min} ;
- знаходження кількості елементів вектору R^* , що входить до вектору нормованої інтенсивності R та складається з елементів значення яких не перевищують величину $0,2 \cdot R_{max}$ та розташовані в тій же послідовності, що і елементи вектору R ;
- знаходження кількості елементів m вектору F^* , що входить до вектору кутів падіння світла F та обмежується елементами, що мають такий порядковий номер, як і елементи вектору R^* у складі вектору R ;
- перетворення вектору F^* , для того, щоб всі елементи з порядковим номером меншим за порядковий номер елементу F_{min} вектору кутів падіння світла F , отримали кутове зміщення таким чином, щоб інтенсивність, відповідних їм елементів вектору R^* , стали рівні за значенням симетричним елементам цього ж вектору з порядковим номером більшим за порядковий номер елементу R_{min} ;

- знаходження функції $y(x) = g \cdot x + b$ що проходить через центри відрізків, що сполучають точки на графіку характеристики відбиття з координатами по осі ординат вектору R^* та по осі абсцис вектору F^* ;
- знаходження значення резонансного кута на характеристиці відбиття, як точки перетину функції $y(x)$ з віссю абсцисс за формулою $\theta_{min} = -b/g$.

Особливістю вдосконаленого методу у порівнянні з методом середньої лінії було знаходження розрахованих еквірівневих точок на протилежному схилі характеристики відбиття та зміщення характеристики відбиття паралельно координатної осі інтенсивності у напрямку до координатної осі кутів падіння на величину абсолютного значення інтенсивності R_{min} відбитої від межі поділу електромагнітної хвилі в мінімумі графіку (рис. 2.4.1, б), що дозволило усунути додаткове зміщення $\Delta\theta$.

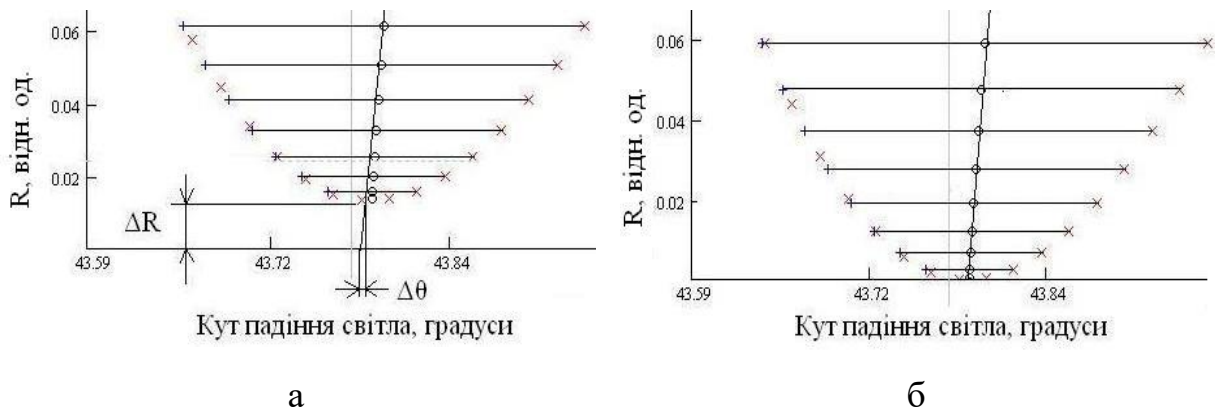


Рис. 2.4.1. Спосіб знаходження мінімуму характеристики відбиття методом середньої лінії (а) та вдосконаленим методом (б)

Абсолютна похибка результату вимірювання була зменшена порівняно з методом середньої лінії в результаті застосування вдосконаленого методу для змінної товщини перехідного шару метал-призма (рис. 2.4.2).

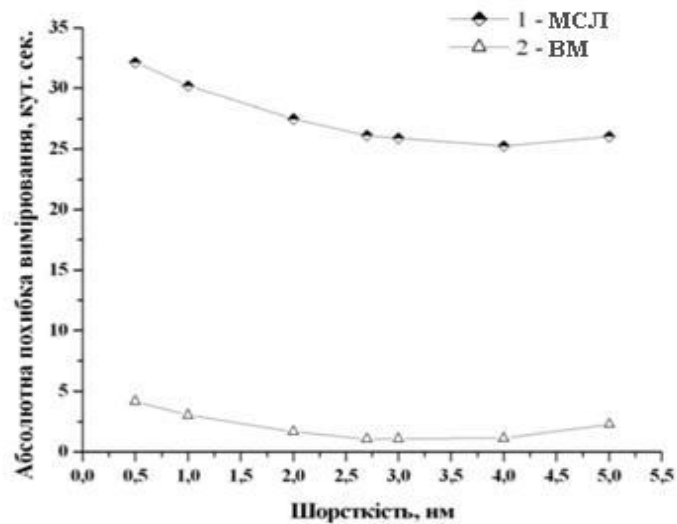


Рис. 2.4.2. Залежність абсолютної похибки визначення резонансного кута від шорсткості перехідного шару метал-призма для методу середньої лінії (МСЛ) (1) та вдосконаленого методу (ВМ) (2)

Зі збільшенням шорсткості для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 1,25 до 5 кут.сек. та у 6,5 разів менша для мінімальної шорсткості 0,5 нм та у 20 разів менша для шорсткості 4 нм, ніж для МСЛ.

Досліджено вплив товщини додаткового шару політетрафторетилену для двох методів визначення мінімуму характеристики відбиття: методу середньої лінії та вдосконаленого методу (рис. 2.4.3).

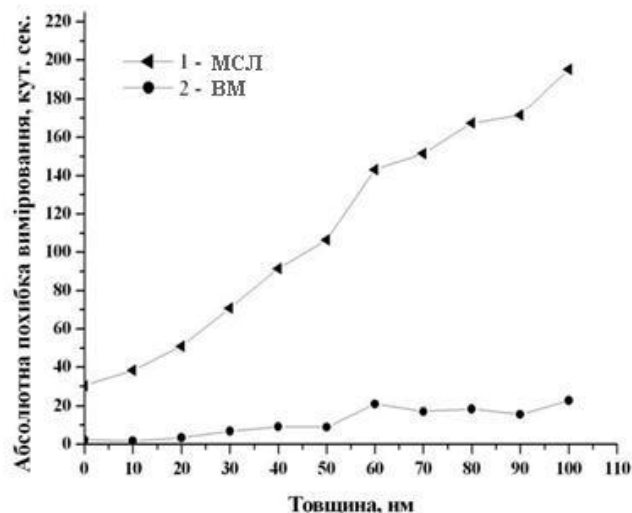


Рис. 2.4.3. Залежність абсолютної похибки визначення резонансного кута від товщини додаткового діелектричного шару для вдосконаленого методу та методу середньої лінії

Зі збільшенням товщини додаткового діелектричного шару похибка вимірювання зростає з 30 до 195 кут. сек. для методу середньої лінії, що також пов'язано зі зростанням інтенсивності відбитого світла в мінімумі характеристики відбиття та зменшення крутизни її схилів. Для обох методів похибки зростають лінійно з різними швидкостями: 1,8 кут.сек./нм для методу середньої лінії та 0,2 кут.сек./нм для вдосконаленого. При цьому для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 2 до 23 кут.сек. та у 9 разів менша, ніж для методу середньої лінії.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Доповнено наукові дані щодо важливості врахування впливу перехідних шарів на вимірювання резонансного кута ППР-сенсорами. Визначено функції перетворення для сенсора з шорсткою поверхнею металевої плівки та з додатковим діелектричним шаром. Розроблено алгоритм розрахунку невизначеності вимірювання резонансного кута. Досліджено вплив наношорсткості поверхні чутливого елемента та товщини додаткового діелектричного шару на величину похибки визначення резонансного кута існуючими чисельними методами:

- зі збільшенням товщини діелектричного шару для методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії похибка зростає лінійно зі швидкостями 2,1 кут.сек./нм та 1,8 кут.сек./нм, відповідно, та знаходиться в межах 30...260 кут.сек., а для апроксимації поліномом 3-го степеня спостерігається найменша залежність від товщини додаткового шару діелектрика, а значення абсолютної похибки знаходиться в межах 15 ± 10 кут.сек.;
- зі збільшенням наношорсткості для методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії похибка практично не змінюється і знаходяться в межах 50 ± 5 кут.сек. і 40 ± 10 кут.сек., відповідно, а для апроксимації поліномом 3-го степеня величина абсолютної похибки спочатку зростає від 50 кут.сек. до 110 кут.сек. для величини наношорсткості 3,5 нм, а потім спадає до 60 кут.сек.

Похибка для методу середньої лінії при зміні показників заломлення з 1,33 до 1,5 менша у 2,5 рази від методів апроксимації поліномом для області характеристики відбиття з кутовим діапазоном 0,125 кут. град. та у майже 8,5 разів – для кутового діапазону 0,2 кут. град., що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в область визначення мінімуму.

Встановлено вплив інтенсивності відбитого світла в мінімумі резонансної характеристики відбиття на величину похибки вимірювання резонансного кута. Для зменшення абсолютної похибки вимірювання вдосконалено метод визначення резонансного кута. Порівняння вдосконаленого методу з методами апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів та середньої лінії показало наступне:

- при збільшенні товщини діелектричного шару, при застосуванні методів середньої лінії та вдосконаленого, похибки зростають лінійно з різними швидкостями 1,8 кут.сек./нм та 0,2 кут.сек./нм, відповідно. При цьому для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 2 до 23 кут.сек. та у 9 разів менша, ніж для методу середньої лінії;
- зі збільшенням нанощорсткості для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 1,25 до 5 кут.сек. та у 6,5 разів менша для мінімальної шорсткості 0,5 нм та у 20 разів менша для шорсткості 4 нм, ніж для методу середньої лінії.

РОЗДІЛ 3. ВДОСКОНАЛЕНИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

3.1. Електронно-променева обробка скляної підкладки сенсора

Електронно-променева обробка скляних зразків здійснювали на базі кафедри електротехнічних систем Черкаського державного технологічного університету на модернізованій універсальній вакуумній установці УВН-74ПЗ. Вакуумна камера установки містить: кварцову інфрачервону піч попереднього нагріву та завершального охолодження, електронну гармату Пірса з оптикою для формування стрічкового електронного потоку (прискорююча напруга 1...12 кВ, струм електронного потоку 10...30 А), механізм переміщення оптичних елементів. Перед електронно-променевою обробкою оптичних зразків та після обробки з метою зниження термонапружень внаслідок перепадів температури у поверхневих шарах, що виникають при дії електронного променя на елементи, зразки нагрівали до температури 700...800 К (427...527 °С) [47].

Було досліджено три групи чутливих елементів ППР-сенсорів з різною питомою потужністю електронно-променевої обробки скляної підкладки: 27,84 Вт/мм² – зразки групи 1, 36,62 Вт/мм² – зразки групи 2, без електронно-променевої обробки – зразки групи 3. Підкладки чутливих елементів досліджуваних зразків були виготовлені з оптичного скла типу флінт марки Ф1 (показник заломлення $n_D = 1,6128 \pm 0,0001$). Вони представляли собою тонкі скляні пластинки з габаритними розмірами: (В×Ш×Д) 1×20×20 мм з відхиленням $\pm 0,1$ мм. Перед електронно-променевою обробкою поверхні пластинок пройшли попередню механічну обробку поліруванням. Після механічної та електронно-променевої обробки на одну зі сторін підкладок було осаджено термічним випаровуванням у вакуумі шар золота товщиною 48 ± 4 нм. Осадження виконувалось на обладнанні ВУП-5М при залишковому тиску $(1...2) \times 10^{-5}$ Па. Товщина плівок контролювалась в процесі осадження приладом КИТ-1 з похибкою вимірювання $\pm 0,1$ нм. Перед нанесенням металевої плівки золота скляні зразки проходили процедуру чищення в

ультразвуковій ванні з сумішшю розчинів перекису водню та аміаку у співвідношенні 1:1. Після очищення поверхні зразки промивали дистильованою водою та просушували повітрям.

Для дослідження впливу електронно-променевої обробки поверхні скляних підкладинок чутливих елементів ППР-сенсорів на їх топологію поверхні, наношорсткість та оптичні константи було залучено такі методи досліджень як атомно-силова мікроскопія (АСМ) [140], спектральна еліпсометрія, рентгенівська рефлектометрія (XRR – x-ray reflectometry) та дифрактометрія (XRD – x-ray diffraction). Спектральна еліпсометрія застосовувалась для визначення змін під дією електронно-променевої обробки оптичних констант як поверхні самої скляної підкладинки чутливого елементу ППР-сенсора, так і оптичних констант гетероструктури скло-золото [141]. Метод XRD, який базується на Бреґґівській дифракції короткохвильових рентгенівських променів на кристалічній ґратці, застосовувався для виявлення змін структурного та хімічного складу досліджуваних зразків після електронно-променевої обробки. Метод XRR [142], який базується на явищі повного внутрішнього відбивання рентгенівських променів від поверхні зразка, застосовувався для виявлення змін у перехідних шарах «скло-метал» та «метал-повітря». Висока чутливість до незначних змін густини є однією з переваг даного методу. Тобто при відомому хімічному складі плівок, по значенню критичного кута відбивання можна оцінювати та контролювати густину або пористість утвореної плівки. Іншими важливими характеристиками які може визначити ця методика є середньоквадратична наношорсткість перехідних шарів «скло-метал» та «метал-повітря», та товщина плівок (при наявності товщинних осциляцій).

Для дослідження наношорсткості поверхні зразків методом АСМ було застосовано атомно-силовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000™ (Veeco Inc.). Інструментальна абсолютна похибка вимірювання цього приладу становила $\pm 0,05$ нм. Зразок розміщувався на предметному столику приладу, а

для сканування були використані кремнієві зонди «Ultrasharp CSC38» (виробник: «Mikromasch», Німеччина) із номінальним радіусом вістря 10 нм.

Методом АСМ отримано зображення (рис. 3.1.1) топології поверхні досліджуваних зразків. На кожному зображенні праворуч від топології присутня шкала висот.

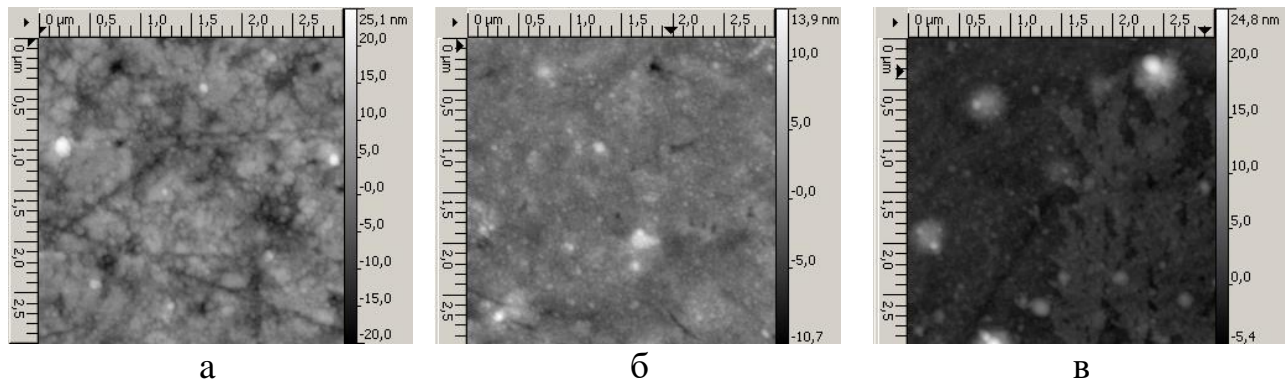


Рис. 3.1.1. Зображення топології поверхонь досліджуваних зразків: без електронно-променевої обробки - зразок 3 (а), з обробкою різної питомої потужності $27,84 \text{ Вт/мм}^2$ - зразок 1 (б), $36,62 \text{ Вт/мм}^2$ - зразок 2 (в) [143]

Зразки після обробки мають менший розкид висот нерівностей. За допомогою програмного продукту Gwyddion 2.36 було проведено аналіз зображень топології та визначено: середньоарифметичну наношорсткість R_a та наношорсткість R_z по 10-точкам базової лінії (діагональ зображення) довжиною $4,24 \text{ мкм}$ (рис. 3.1.2), а також середньоквадратичну наношорсткість поверхні R_{ms} , зображення площею 9 мкм^2 (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Результати вимірювання шорсткості поверхонь [143]

Зразки	Потужність обробки, Вт/мм^2	АСМ		
		R_{ms} , нм	R_a , нм	R_z , нм
1	27,84	2,32	0,66	3,94
2	36,62	1,64	0,53	3,42
3	0	4,67	1,21	7,41

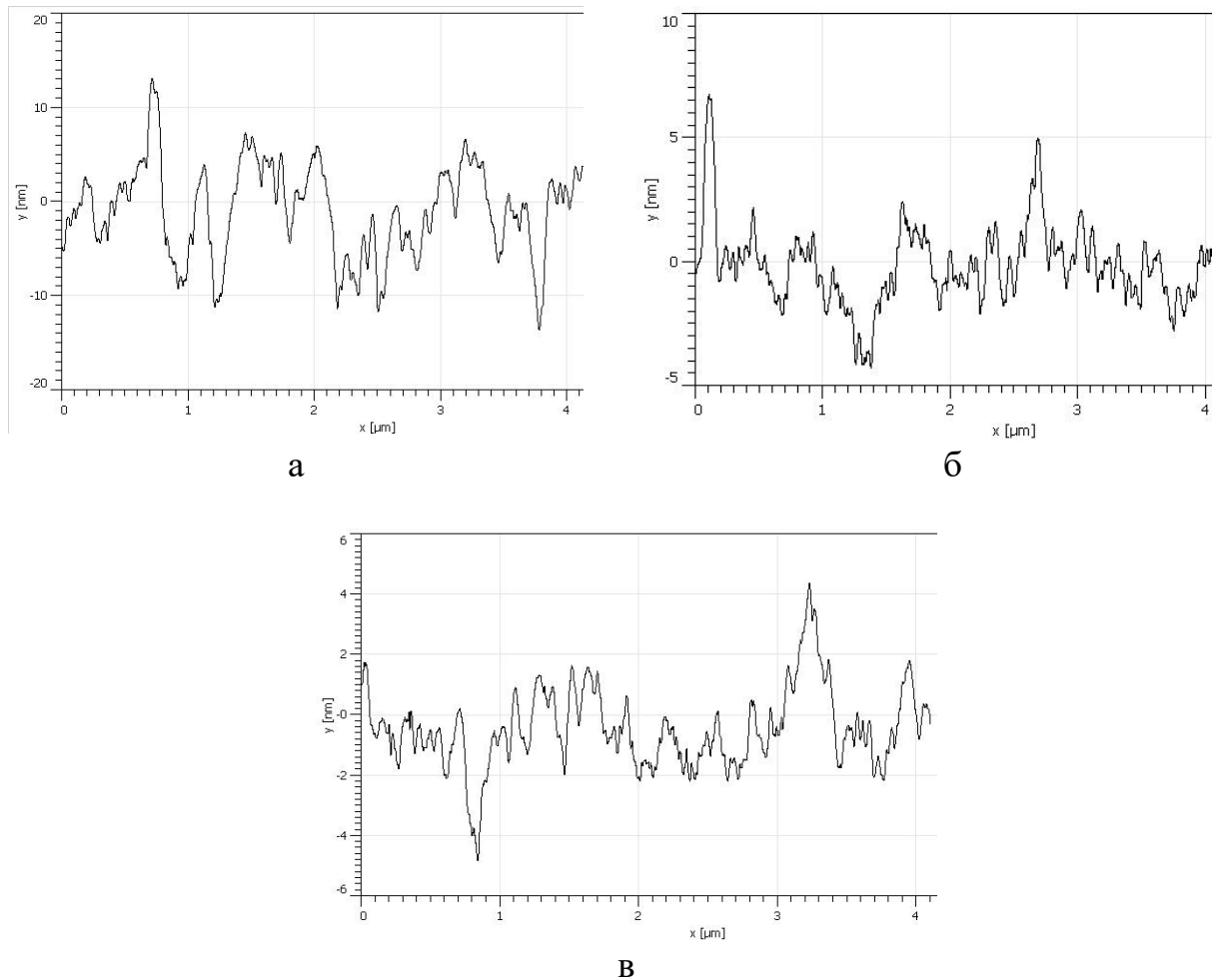


Рис. 3.1.2. Профілі поперечного перерізу досліджуваних поверхонь: без електронно-променевої обробки - зразок 3 (а), з обробкою питомою потужністю 27,84 Вт/мм²- зразок 1 (б) та питомою потужністю 36,62 Вт/мм² - зразок 2 (в)

Проведені дослідження поверхні після обробки зразків електронним променем показують, що поверхня стає більш однорідною (рис. 3.1.2, б, в) за величинами розкиду висот нерівностей відносно базової лінії, ніж до обробки (рис. 3.1.2, а). Аналіз топології поверхні показав, що після електронно-променевої обробки поверхні скляної підкладки зменшилась нанощорсткість поверхні металевої плівки, осадженої на неї. Так середньоквадратична нанощорсткість поверхні R_{ms} зменшилась у 2 рази з 4,67 нм до 2,32 нм при потужності опромінення 27,84 Вт/мм² та у 3 рази з 4,67 нм до 1,64 нм при потужності опромінення 36,62 Вт/мм².

Дослідження методами XRR та XRD було проведено на дифрактометрі Philips X'Pert PRO – MRD. Застосовано Cu K_α випромінювання (довжина хвилі $\lambda = 0,15405980$ нм). Напруга на аноді трубки становила 45 кВ, струм - 40 мА.

Зразки сканувались в симетричній (дзеркальній) геометрії, коли кут падіння завжди рівний куту відбивання. Крок сканування становив $0,0008^\circ$, час набору в точці 1,5 секунди. Були дослідженні зразки як до нанесення шару золота, так і після нанесення. За допомогою програмного продукту Reflectivity із вимірних характеристики відбиття підгонкою до теоретичних змодельованих програмою визначались густина та середньоквадратична нанощорсткість перехідного шару «скло-повітря». Присутність інтерференційних осциляцій на рефлектограмах дозволило оцінити товщини плівок, а різні значення критичних кутів – густину.

На рис. 3.1.3 представлено чотири рефлектограми двох зразків скла до електронно-променевої обробки, які знімалися з обох сторін. Підгонка показала, що щільність приповерхневого шару (до 200 нм) варіюється в межах від 3,0 до 3,1 $\text{г}/\text{см}^3$ та дещо менша паспортного значення монолітного матеріалу скла марки Ф1 (3,56 $\text{г}/\text{см}^3$). Незначне розходження в швидкості спаду дзеркально відбитих рентгенівських променів свідчило про те, що середньоквадратична нанощорсткість варіюється в межах 3,5 нм до 4,8 нм. Наявність додаткового розсіяння в області $0,5\dots 0,8$ градусів свідчило про існування тонкого поверхневого шару з практично нульовою нанощорсткістю (менше 0,1 нм). Тобто можна зробити припущення, що зразки після полірування додатково були хімічно протравлені виробником.

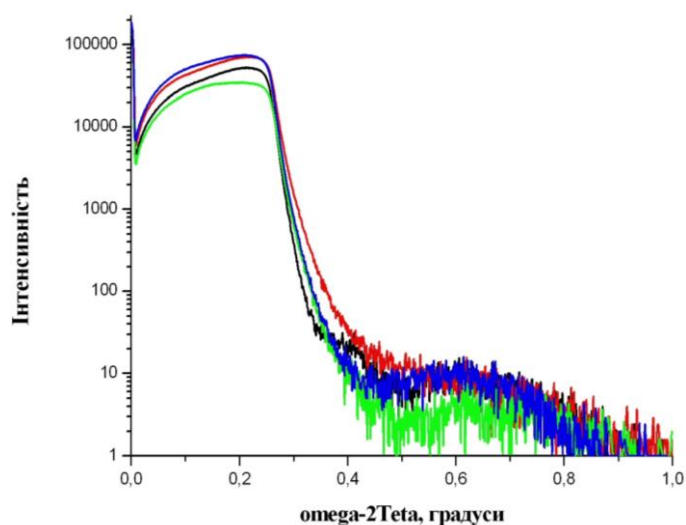


Рис. 3.1.3. Дзеркальні криві XRR двох зразків підкладинок зі скла марки Ф1 без електронно-променевої обробки поверхні (з обох сторін)

На рефлектограмах зразків скляних підкладинок після електронно-променевої обробки були присутні товщинні осциляції (рис. 3.1.4), що свідчило про утворення додаткової поверхневої плівки певної товщини. До того ж критичні кути на дзеркальних кривих рентгенівської рефлектометрії були значно більшими за значенням, ніж для зразків до обробки. Результати підгонки цих рефлектограм занесені до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Результати XRR аналізу поверхні скляних підкладинок

Зразок	Густина плівки, г/см^{-3}	Товщина плівки, нм	Наношорсткість перехідного шару скло-плівка, нм	Наношорсткість перехідного шару плівка-повітря, нм
1	4,8	13,6	1,7	1,6
2	4,6	28,0	3,4	1,7
3	3,0 ... 3,1	< 0,1	-	3,5 ... 4,8

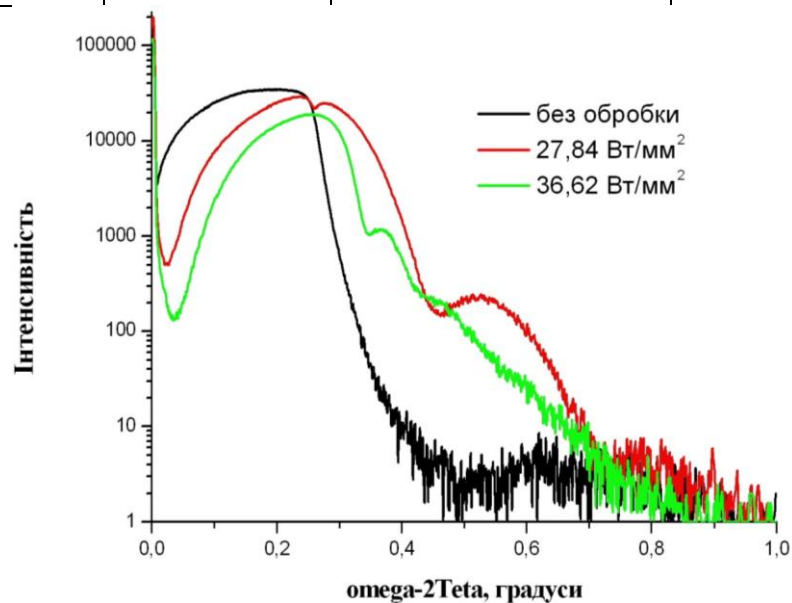
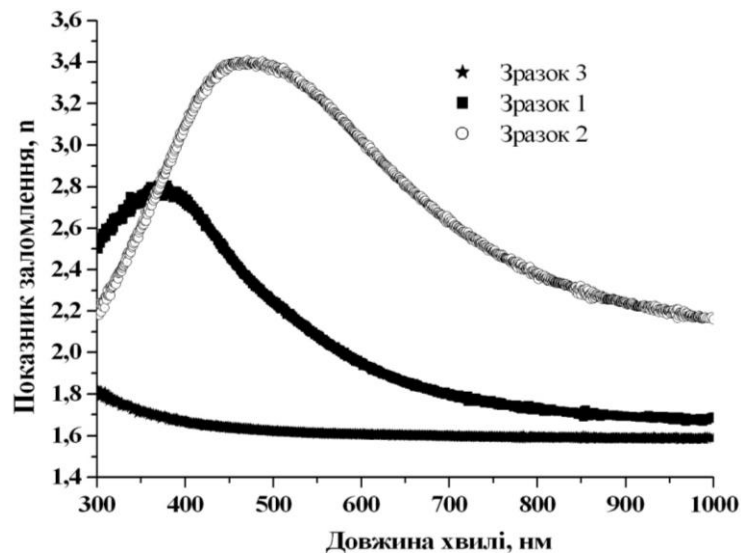


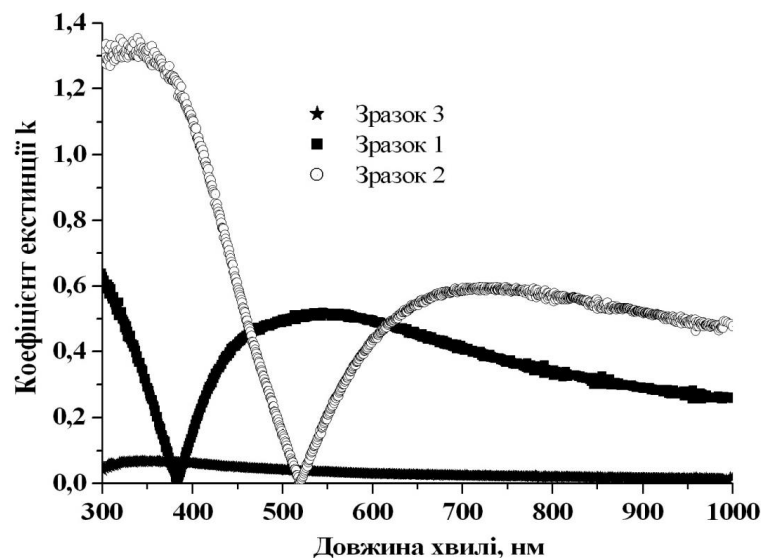
Рис. 3.1.4. Дзеркальні криві рентгенівської рефлектометрії трьох зразків підкладинок зі скла марки Ф1 після електронно-променевої обробки поверхні різної потужності ($27,84$ та $36,62 \text{ Вт/мм}^2$) та без обробки

Додатково було проведено аналіз зразків методом спектральної еліпсометрії для визначення оптичних характеристик утвореної плівки. Спектральні залежності показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k в діапазоні довжин хвиль від 300 до 1000 нм поверхневого шару скляних

підкладинок до та після електронно-променевої обробки наведені на рисунку 3.1.5. Внаслідок електронно-променевої обробки суттєво змінюються форма дисперсії оптичних констант, що свідчить про зміну структури та складу поверхні. Так на графіку спектрів показника заломлення з'являються характерні піки на довжинах хвиль 390 нм при потужності обробки $27,84 \text{ Вт/мм}^2$ та 500 нм при потужності обробки $36,62 \text{ Вт/мм}^2$ (рис. 3.1.5, а), а на графіку спектрів екстинкції провали на відповідних довжинах хвиль, які досягають нульового значення (рис. 3.1.5, б).



а



б

Рис. 3.1.5. Розраховані спектральні залежності показника заломлення n (а) та коефіцієнта екстинкції k (б) для зразків скляних підкладінок: без

електронно-променевої обробки - зразок 3, з обробкою різної питомої потужності 27,84 Вт/мм² - зразок 1, 36,62 Вт/мм² - зразок 2

Для визначення причин утворення та складу утвореної поверхневої плівки після електронно-променевої обробки використано метод ковзного пучка класичного рентгенофазового аналізу, тобто XRD. На дифрактограмах цих зразків (рис. 3.1.6) присутній пік для кута 44.7° що відповідає рефлексу (110) кубічної фази Fe_{0.7}Ni_{0.3} (постійна ґратки $a = 2.865 \text{ \AA}$). При цьому для зразку скляної підкладки, що була опромінена з більшою потужністю величина піку була більша. Утворений шар міг бути твердим розчином скла та Fe_{0.7}Ni_{0.3}. Це пояснює присутність плівки з більшою густиною на дзеркальних кривих рентгенівської рефлектометрії. Дифрактограма була співставлена з картою баз даних ISDD, що дозволило визначити склад утвореної внаслідок електронно-променевої обробки плівки. При цьому суттєвих змін в аморфній фазі скла не було виявлено. Причинами утворення такої плівки були потрапляння електронного променя на оснастку установки УВН-74ПЗ, тримачі зразків та маски, які були виготовлені, відповідно зі сталі, що містили залізо та нікель.

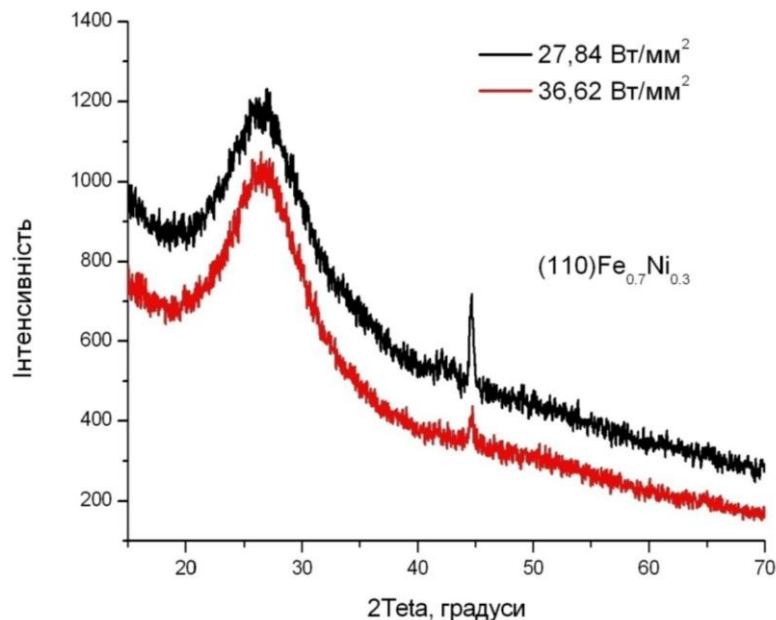


Рис. 3.1.6. Дифрактограми двох зразків підкладинок зі скла марки Ф1 після електронно-променевої обробки поверхні різної потужності

Оскільки утворена на поверхні скляних підкладинок додаткова плівка була небажана, її було вилучено шляхом хімічного травлення сірчаною

кислотою з наступною промивкою підкладинок деіонізованою водою. В процесі взаємодії нікелю та заліза з кислотою утворювались добре розчинні у воді солі, які були повністю видалені промиванням зразків в ультразвуковій ванні.

Для підтвердження видалення плівки з поверхні підкладинки було додатково виміряно дифрактограми зразків після осадження золота (рис. 3.1.7), що дозволило додатково за півшириною піку рефлексу (111) золота оцінити розмір D областей когерентного розсіяння (ОКР, таблиця 3.3) за формулою Шерера (3.1):

$$D = 0,94 \cdot \lambda \cdot \beta^{-1} \cdot \cos(\phi)^{-1}, \quad (3.1)$$

де, D – область когерентного розсіювання, нм;

λ – довжина хвилі опромінення, нм;

β – півширина піку рефлексу, рад;

ϕ – брегівський кут, град.

З певним наближенням розмір областей когерентного розсіяння можна вважати розміром нанокластерів на поверхні, що визначає дрібнодисперсність структури плівки.

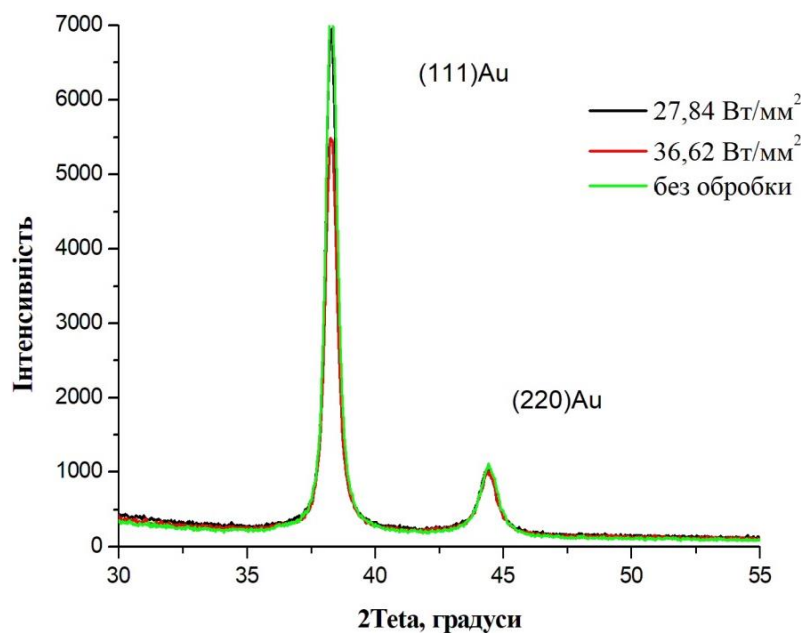


Рис. 3.1.7. Дифрактограми трьох зразків підкладинок зі скла марки Ф1 з осадженим шаром золота після електронно-променевої обробки поверхні та без обробки поверхні підкладинок

Присутність інтерференційних осциляцій на характеристиках відбиття рентгенівського випромінювання від зразків методом XRR дозволила оцінити товщини металевих плівок, які пройшли обробку електронним променем, а різні значення критичних кутів (рис. 3.1.8) вказують на неоднакову їх густину (табл. 3.3). Так густина плівок золота збільшилась з 17,4 до 19,3 г/см³ після електронно-променевої обробки внаслідок переваги швидкості утворення зерен над швидкістю їхнього росту, що забезпечило більш дрібнодисперсну структуру та більшу щільність між ними. При цьому значення густини досягло табличного значення для масивного золота – 19,32 г/см³ [144].

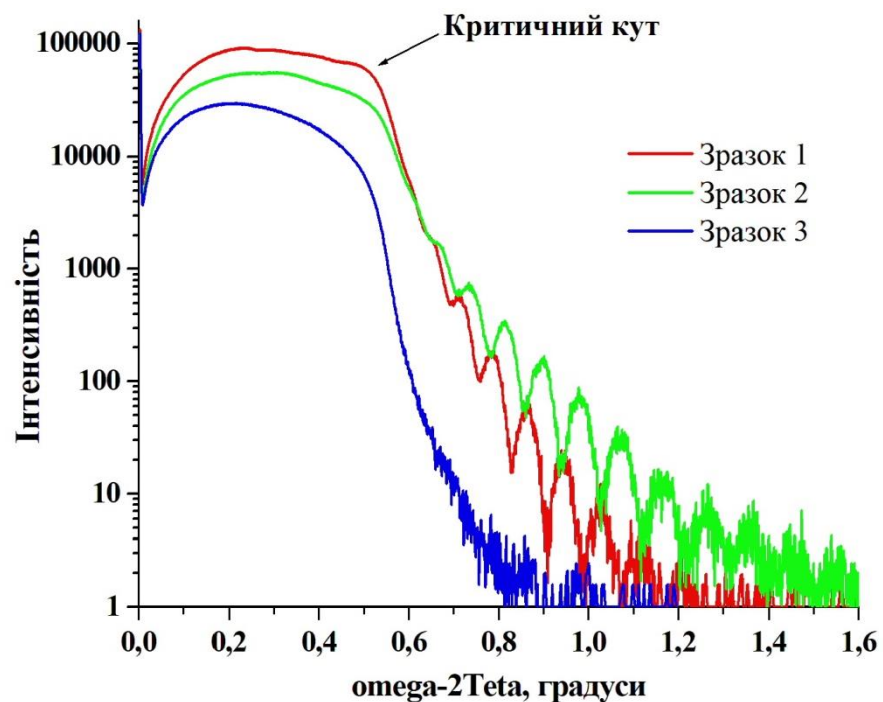


Рис. 3.1.8. Дзеркальні криві рентгенівської рефлектометрії [143]

Відсутність осциляцій на рефлектограмах зразків групи 3, поверхня підкладинок яких не пройшла електронно-променевою обробку, може бути обумовлена: 1) великою товщиною плівок (товщинні осциляції зливаються); 2) значною неоднорідністю властивостей як по товщині, так і в площині плівок.

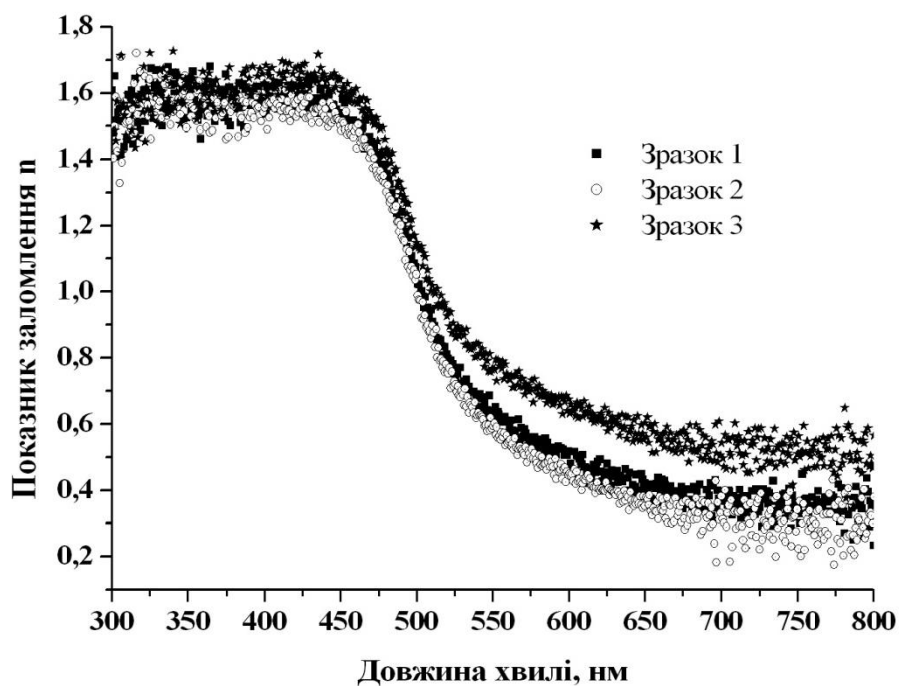
За швидкістю спаду дзеркально відбитих рентгенівських променів було визначено середньоквадратичну нанощорсткість, яка внаслідок електронно-променевої обробки зменшилась вдвічі з 2,6 нм до 1,3 нм, що узгоджується з результатами вимірювань методом АСМ (табл. 3.1).

Таблиця 3.3. Результати XRR та XRD аналізу зразків з плівкою металу

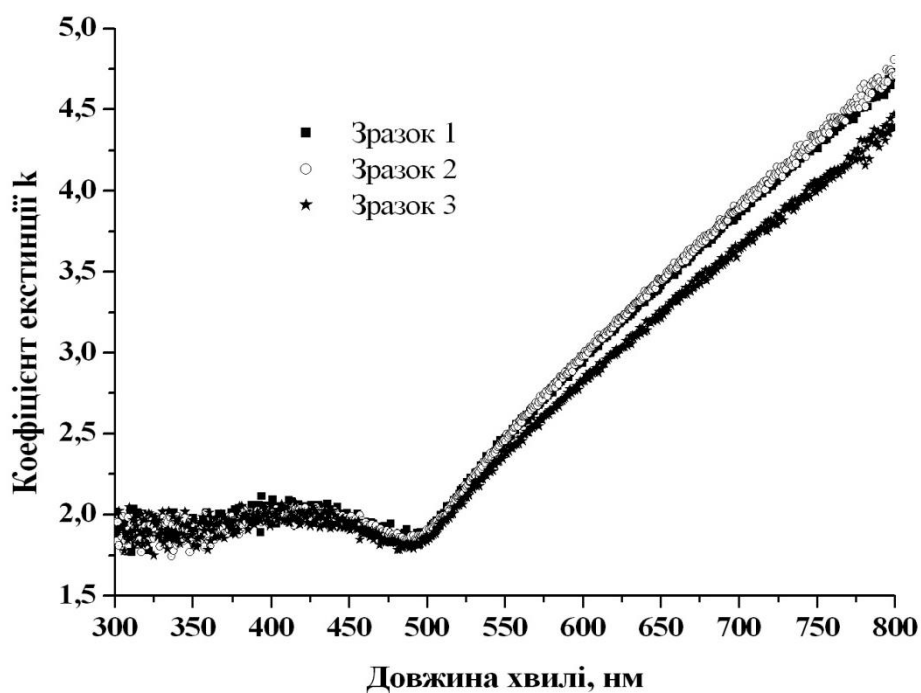
Зразок	Потужність обробки, Вт/мм ²	XRR				XRD
		Наношорсткість перехідного шару метал-повітря, нм	Наношорсткість перехідного шару скло-метал, нм	Густина металевого шару, г/см ³	Товщина металевого шару, нм	ОКР, розмір нанокластерів на поверхні металевого шару, нм
1	27,84	2,0	1,2	19,3	43,00	15,85
2	36,62	1,3	0,8	19,2	43,46	18,00
3	0	2,6	0,5	17,4	-	17,65

Методом багатокутової спектральної еліпсометрії, використовуючи прилад SE-2000, виготовлений фірмою SemiLab, було виміряно зсув фаз Δ між паралельною та перпендикулярною по відношенню до площини падіння компонентами електричного поля відбитого поляризованого світла, а також азимут ψ , що відповідає відношенню їх амплітуд. Робоча спектральна область приладу становила 260...2100 нм. Спектральна роздільна здатність 0,5 нм (UV-VIS) та 5 нм (NIR). Кут падіння світла на зразки можна встановити в межах 20-90 градусів з похибкою $\pm 0,01$ град. Похибка визначення кутів ψ , Δ в межах 0,05 град. Діаметр світлового пучка 365 мкм на 470 мкм при куті падіння світла 75 град. За виміряними еліпсометричними характеристиками досліджуваних зразків за методикою [145] було розраховано оптичні константи поверхневого шару скляних підкладок та гетероструктури скло-золото (показник заломлення n , коефіцієнт екстинкції k) [146].

Розраховані спектральні залежності оптичних констант n та k в діапазоні довжин хвиль від 300 до 800 нм гетероструктури скло-золото наведені на рисунку 3.1.9.



а



б

Рис. 3.1.9. Розраховані спектральні залежності показника заломлення n (а) та коефіцієнта екстинкції k (б) для зразків: без електронно-променевої обробки - зразок 3, з обробкою різної питомої потужності 27,84 Вт/мм² - зразок 1, 36,62 Вт/мм² - зразок 2 [143]

Для визначення комплексної відносної діелектричної проникності поверхневого шару скляних підкладинок були розраховані n та k для робочої довжини хвилі 650 нм, які наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Розраховані оптичні константи скляних підкладинок

Зразок	n	k	ε_r	ε_i	$ \varepsilon $
1	1,8584	0,4509	3,2501	1,6761	3,6569
2	2,8037	0,5456	7,5632	3,0596	8,1587
3	1,6009	0,0277	2,5623	0,0887	2,5638

З таблиці 3.4 видно, що електронно-променева обробка приводить до зростання як показника заломлення, так і коефіцієнта екстинкції.

Для визначення комплексної відносної діелектричної проникності гетероструктури скло-золото-повітря були розраховані n та k для робочої довжини хвилі 650 нм, які наведені в таблиці 3.5. Додатково в таблиці наведено ефективну глибину проникнення електричного поля поверхневого плазмону δ_d у діелектричне середовище розраховано за формулою з [147].

Таблиця 3.5. Розраховані оптичні константи досліджуваних зразків

Зразок	n	k	ε_r	ε_i	$ \varepsilon $	δ_d , нм
1	0,4207	3,4141	-11,4791	2,8726	11,8330	334,7
2	0,3521	3,4484	-11,7672	2,4284	12,0152	339,3
3	0,6022	3,2141	-9,9679	3,8713	10,9085	309,7

З таблиці 3.5 видно, що електронно-променева обробка приводить до зменшення згасання поля поверхневого плазмону, що проявляється як збільшення абсолютного значення дійсної частини відносно діелектричної проникності металеві плівки та приводить до збільшення глибини проникнення поля поверхневого плазмону δ_d у досліджуване середовище (у нашому випадку це повітря) та відповідно відстані розповсюдження поля.

Оскільки, наношорсткість підкладки впливає на формування металевої плівки сенсорів на основі ППР, в якій збуджуються поверхневі плаزمони, було досліджено вплив електронно-променевої обробки на оптичні характеристики металевої плівки та точність вимірювання положення мінімуму характеристики відбиття вдосконалених сенсорів різними методами визначення резонансного кута. Для експериментальних досліджень використано прилад (рис. 3.1.10) на основі явища ППР «Плазмон-6» (виробник: Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України).

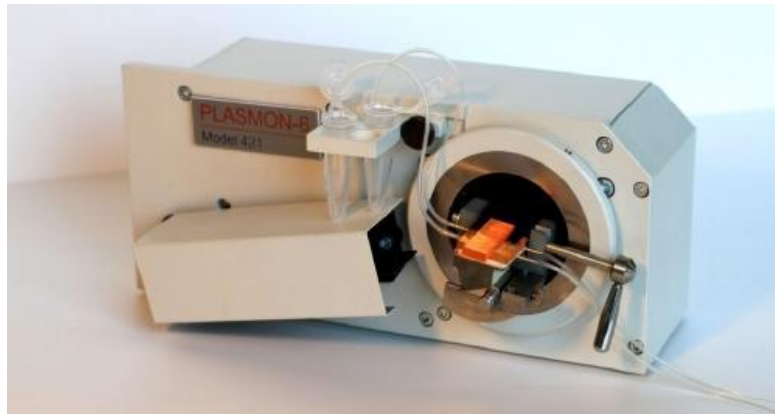


Рис. 3.1.10. Зовнішній вигляд приладу «Плазмон-6»

В цьому приладі застосовано призмний метод збудження поверхневих плазмонів з використанням геометрії Кречмана, оптична схема якої складається з джерела випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=650$, призми, чутливого елемента з наношаром провідного матеріалу і фотоприймачем [10]. «Плазмон» забезпечує вимірювання загальної характеристики відбиття з механічним скануванням кута падіння в діапазоні 17 градусів та точністю 5 кутових секунд. За величиною зміни $\Delta\theta_{min}$ розраховується зміна показника заломлення досліджуваної речовини.

ППР-прилад працював в режимі періодичного кутового сканування та одночасного запису резонансного кута. Зразки по черзі встановлювались на робочу грань скляної призми приладу «Плазмон-6» через імерсійну рідину (поліфеніловий ефір Н-ПФЭ з показником заломлення $n_D = 1,63025 \pm 0,0007$) та вимірювались їх характеристики відбиття (рис. 3.1.11). Дослідження методом ППР проводились за нормальних умов ($P=10^5$ Па, $T=293$ К). Було проведено

вимірювання характеристики відбиття випромінювання від межі поділу призми (оптично більш щільне середовище з показником заломлення $n = 1,514097$) та аналіту (оптично менш щільне середовище, а саме, осушене кімнатне повітря з показником заломлення $n = 1,000276$ [139]). Для цього осушене кімнатне повітря розміщували у вимірювальній комірці приладу, виготовленої з фторопласту-4, об'ємом 50 мкл.

Виміряні характеристики відбиття (рис. 3.1.11) представляли собою залежності коефіцієнта відбиття світла (нормованої інтенсивності відбитого світла) від кута падіння випромінювання θ на межу поділу середовищ скло-повітря, між якими були розташована тонка плівка золота.

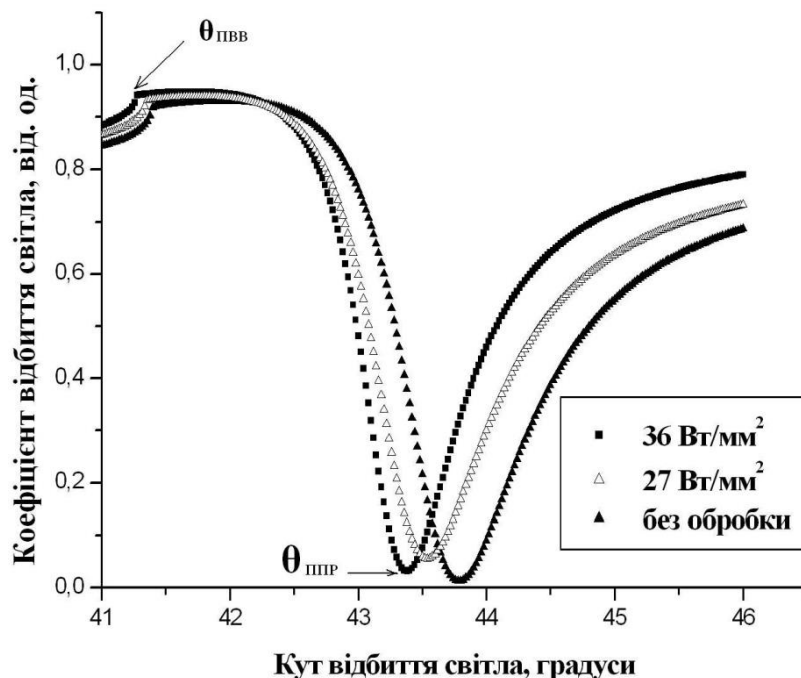


Рис. 3.1.11. Характеристики відбиття для зразків з різними потужностями обробки скляної підкладки [143]

Внаслідок електронно-променевої обробки спостерігається зсув характеристик відбиття ППР в сторону менших кутів, що є наслідком зменшення показника заломлення перехідних шарів скло-золото та золото-повітря (рис. 3.1.11).

По вимірним характеристикам відбиття визначалися наступні параметри: критичний кут $\theta_{ПВВ}$, резонансний кут θ_{min} , півширина характеристики відбиття W та максимальна крутизна S_s в точці графіка характеристики відбиття. По визначеним оптичним константам і показникам

заломлення призми й аналізу розрахована кутова чутливість S_θ за формулою з [147] та чутливість по інтенсивності S_R .

Таблиця 3.6. Резонансні характеристики зразків

№	P_{on} , Вт/мм ²	$\theta_{ПВВ}$, град.	θ_{min} , град.	W , град.	$K_{сим}$	S_s , град. ⁻¹	S_R , RIU ⁻¹	S_θ , град./RIU
1	0	41,360	43,804	1,402	0,722	1,578	1,703	1,079
2	27,84	41,346	43,676	1,328	0,830	1,948	2,034	1,044
3	36,62	41,268	43,462	1,062	0,967	2,396	2,511	1,048

S_θ суттєво не змінилась для вдосконаленої конструкції, тому було розраховано чутливість по інтенсивності S_R , оскільки зміщення $\Delta\theta$ незначне.

Оскільки попередні теоретичні розрахунки показали вплив симетричності характеристики відбиття на величину похибки вимірювання θ_{min} , то було досліджено симетричність правого та лівого схилу характеристик відбиття для різної потужності опромінення P_{on} зразків. Для цього було введено коефіцієнт симетричності $K_{сим}$, який визначався як співвідношення значень похідних до правого R_n й лівого R_l схилів характеристики відбиття за формулою (3.2). При цьому зростання величини $K_{сим}$ свідчило про зростання симетричності.

$$K_{сим} = \frac{R_n}{R_l} \quad (3.2)$$

Як видно з таблиці внаслідок електронно-променевої обробки поверхні скла півширина W зменшились майже в 1,3 рази з 1,402 град. до 1,062 град. При цьому зросла чутливість по інтенсивності S_R через збільшення крутизни схилів резонансної характеристики відбиття в 1,5 рази з 1,703 RIU⁻¹ до 2,511 RIU⁻¹. Мінімум ППР при більшій потужності опромінення змістився в сторону менших кутів на 0,34 град., що дозволяє розширити кутовий діапазон визначення (рис. 3.1.11). Критичний кут $\theta_{ПВВ}$ також змістився на 0,1 град., внаслідок підвищення показника заломлення поверхневих шарів скла через випаровування легкоплавких складових при обробці. При більшій потужності

опромінення збільшується симетричність $K_{сим}$ схилів характеристики відбиття ППР, що пов'язано із зменшенням шорсткості поверхні після електронно-променевої обробки скляної підкладки та як наслідок зменшення затухання коливань поверхневих плазмонів, що підтверджено вимірними оптичними константами.

Крім цього, порівняно характеристики відбиття для серії зразків з металевим шаром, нанесеним на скляну підкладку без електронно-променевої обробки (рис. 3.1.12, а) та з обробкою питомою потужністю $36,62 \text{ Вт/мм}^2$ (рис. 3.1.12, б).

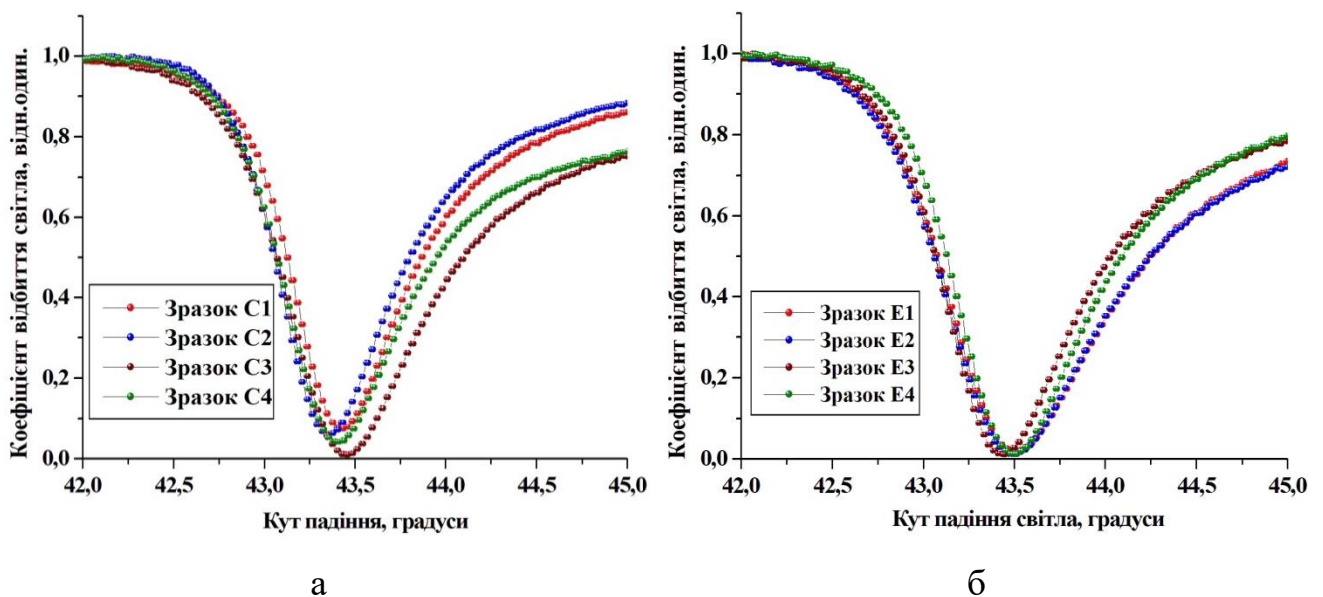


Рис. 3.1.12. Вимірні характеристики відбиття для зразків без електронно-променевої обробки (а) та для зразків з обробкою (б)

Аналізуючи вимірні характеристики відбиття (рис. 3.1.12), встановлено, що різниця у кутових положеннях мінімуму та значеннях коефіцієнту відбиття у мінімумі була зумовлена не тільки станом поверхні скляних підкладок, а й технологією осадження золота у вакуумі. Дисперсія як міра розкиду значень щодо математичного сподівання інтенсивності відбитого світла для зразків після електронно-променевої обробки становила 1×10^{-5} , а для зразків без обробки у 60 разів більше – 6×10^{-4} . Дисперсія резонансного кута відрізнялась у два рази: $10,4 \times 10^{-4}$ град. для зразків з обробкою та $21,9 \times 10^{-4}$ град. для зразків без

обробки. Виявилось, що розкид значень для зразків, що пройшли обробку був меншим, що необхідно для проведення багаторазових досліджень.

Було визначено абсолютну похибку мінімуму характеристики відбиття для обраних потужностей електронно-променевої обробки скляної підкладки сенсора методами середньої лінії та апроксимації поліномами 2, 3 степенів, а також вдосконаленим методом (табл. 3.7). Для цього спочатку за вимірними експериментально характеристиками відбиття визначались оптичні константи та товщина шару золота та перехідних шарів. Оптичні константи визначали за допомогою програмного забезпечення WinSpall 3.0. Потім застосовуючи визначені величини та відомі значення показників заломлення призми та повітря, будували характеристики відбиття: з кроком сканування 0,02 градуса (крок сканування приладу «Плазмон-6») та з кроком 0,00001 градуса, з яких визначали відповідно, вимірне чисельними методами та опорне значення θ_{min} .

Таблиця 3.7. Значення абсолютної похибки вимірювань резонансного кута

Потужність опромінення, Вт/мм ²	Значення абсолютної похибки вимірювань, кут. сек.			
	Апроксимація поліномом 2-го степеня	Апроксимація поліномом 3-го степеня	Метод середньої лінії	Вдосконалений метод
0	165,24	14,76	10,69	1,80
27,84	138,60	48,60	39,24	3,42
36,62	112,32	38,88	15,23	0,58

В результаті оцінювання похибки вимірювання різними методами виявили, що для методу апроксимації поліномом 2 степеня для зразків без обробки вона є найбільшою і рівна 165 кут.сек. та найменшою для вдосконаленого методу і рівна 0,58 кут.сек для зразків з максимальною обробкою підкладки (табл. 3.7). Абсолютна похибка результату вимірювання для вдосконаленого методу була в 6 разів менша, ніж для методу середньої лінії для зразків без обробки та в 12 раз менша – для зразків з обробкою для

потужності $27,84 \text{ Вт/мм}^2$. Також встановлено, що коефіцієнт симетричності корелює з величинами абсолютних похибок для методу апроксимації поліномом 2 степеня (-0,997), що говорить про залежність методу від форми характеристики відбиття.

3.2. Вдосконалена конструкція сенсора з додатковим шаром політетрафторетилену

Шар політетрафторетилену осаджували термічним випаровуванням у вакуумі за допомогою обладнання УВН-74 [148] зі швидкістю $2...4 \text{ нм/с}$ при залишковому тиску $(3...4) \times 10^{-2} \text{ Па}$. Технологічна установка на основі стандартної установки УВН74 створена для вакуумного нанесення органічних і неорганічних наночарів з робочою камерою діаметром 500 мм і глибиною 500 мм . В установці реалізовані різні технології вакуумного нанесення наноплівки різного складу. Для модифікації поверхні підкладки перед напиленням або для активації випаровування був застосований високочастотний генератор Cesar 403. Застосування спеціально розробленого і створеного водоохолоджуваного випарника-активатора дозволило керувати процесом активації молекул, що випаровуються. Для контролю тиску в робочій камері під час процесів активації і напилення був встановлений прецизійний вакуумметр Pfeiffer vacuum. Товщина плівки контролювалась в процесі нанесення приладом Sigma Instruments SQM – 242 з похибкою вимірювання $\pm 0,01 \text{ нм}$. Для вимірювання оптичних властивостей наноплівки під час напилення був застосований оптичний спектрометр StellarNet [148].

Контроль атомних і молекулярних потоків компонентів, що випаровувались, був реалізований за допомогою методу вимірювання частоти коливань кварцового резонатора. Однак такий метод дозволяє в загальному випадку вимірювати тільки масу речовини, нанесеної на кварцовий сенсор, а потім її перерахувати в товщину плівки. Для більш точного вимірювання товщини цим методом необхідно вводити коефіцієнт перерахунку, що враховує коефіцієнт осадження, що залежить від природи матеріалу, який випаровується, і температури підкладки в комп'ютерну програму, яка розраховує швидкість

росту плівки і її товщину. Введення такого коефіцієнта передбачено в програмному забезпеченні чотириканального кварцового вимірювача товщини Sigma Instruments SQM - 242. Однак навіть такий коефіцієнт не може врахувати всіх особливостей процесу, наприклад, агрегацію або самоорганізацію плівки на підкладинці в процесі росту. Такі процеси призводять до суттєвих змін оптичних властивостей наноплівки. Для цієї мети краще всього підходить оптична спектроскопія плівок, наприклад, вимірювання спектрів їх оптичного пропускання безпосередньо під час напилання. Для проведення вимірювань була створена оптична система, що включає спектрофотометр StellarNet. Для нанесення багатокомпонентних плівок була створена система обертання підкладинок і скляного диска, на якому вимірювали спектр оптичного пропускання плівок безпосередньо під час процесу нанесення в вакуумі. Така система обертання дозволяє аналізувати явища агрегації або самоорганізації плівок в залежності від умов зростання та наносити рівномірні покриття [148].

Було виготовлено експериментальні зразки, які містили шар ПТФЕ різних товщин (5...50 нм) на плівці золота товщиною 50 ± 2 нм. Підкладинки чутливих елементів досліджуваних зразків були виготовлені з оптичного скла типу флінт марки Ф1 (показник заломлення $n_D = 1,6128 \pm 0,0001$). Вони представляли собою тонкі скляні пластинки з габаритними розмірами: (В×Ш×Д) $1 \times 20 \times 20$ мм з відхиленням $\pm 0,1$ мм. Перед нанесенням плівки хрому скляні зразки проходили процедуру очищення в ультразвуковій ванні з сумішшю розчинів перекису водню та аміаку у співвідношенні 1:1. Після очищення поверхні зразки промивалися дистильованою водою та просушувались у струмені стисненого сухого очищеного повітря. Плівки хрому та золота наносили по черзі (спочатку хром, потім золото) на одну із сторін двох прямокутних зразків скла термічним випаровуванням у вакуумі на обладнанні ВУП-5М зі швидкістю 5...6 нм/с при залишковому тиску $(1...2) \times 10^{-5}$ Па. Товщина плівок контролювалась в процесі нанесення приладом КИТ-1 з похибкою вимірювання $\pm 0,1$ нм.

Досліджувався стан поверхні чутливого елемента з додатковим шаром ПТФЕ та без нього методом АСМ. Для дослідження наношорсткості поверхні

зразків методом АСМ було застосовано атомно-силовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000™ (Veeco Inc.). Інструментальна абсолютна похибка вимірювання цього приладу становила $\pm 0,05$ нм. Зразок розміщувався на предметному столику приладу, а для сканування були використані кремнієві зонди «Ultrasharp CSC38» (виробник: «Mikromasch», Німеччина) із номінальним радіусом вістря 10 нм. Дослідження методом АСМ проводились за нормальних умов ($P=10^5$ Па, $T=293$ К).

В таблиці 3.8 наведені основні характеристики поверхні, визначені за вимірними топологіями поверхонь за допомогою програмного продукту Gwyddion 2.36, а саме: середньоквадратична шорсткість R_{ms} поверхні площею 1 мкм², ефективна площа поверхні S , шорсткість R_z по 10-ти точках базової лінії довжиною 1,4 мкм (діагональ знімку), середньоарифметична шорсткість R_a по базовій лінії, максимальна статистична висота визначена з гістограми висот та розраховане значення відносного збільшення загальної площі поверхні (рис. 3.2.1).

Таблиця 3.8. Характеристики поверхні ПТФЕ

Товщина, нм	R_{ms} , нм	S , мкм ²	R_z , нм	R_a , нм	Висота, нм	Збільшення площі поверхні, %
0,0	0,86	1,006586	2,11	0,42	4,27	0,000
5,1	2,77	1,022665	2,83	0,58	10,80	1,597
20,0	3,02	1,030084	4,60	0,78	12,96	2,334
30,0	3,07	1,032714	4,75	0,94	12,88	2,596
40,0	2,42	1,033157	3,31	0,61	8,59	2,640
50,0	2,22	1,025197	4,10	0,81	8,06	1,849

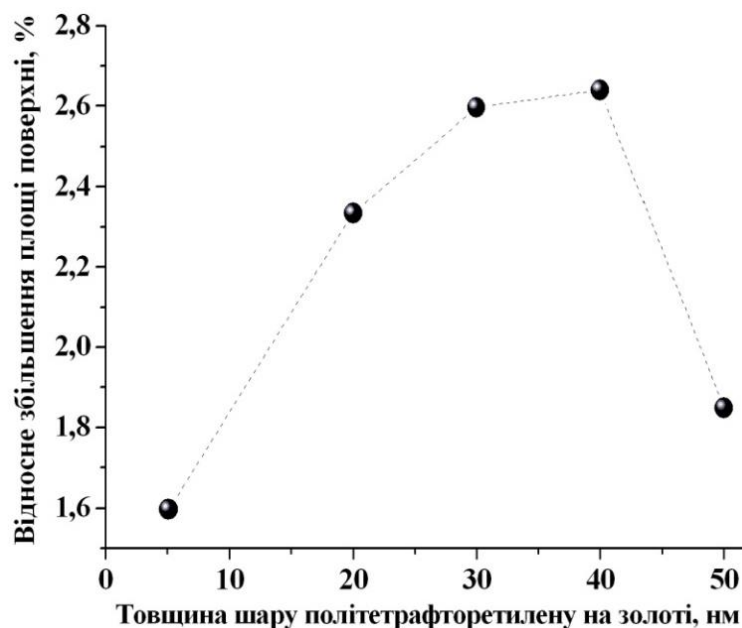


Рис. 3.2.1. Відносне збільшення загальної площі поверхні для різних товщин шару ПТФЕ

З визначених даних видно, що найбільше зростання площі поверхні спостерігається для зразків з товщиною ПТФЕ 30 та 40 нм. Шорсткість поверхні спочатку зростала через збільшення її неоднорідності, а потім спадала через утворення більш однорідного шару ПТФЕ. Збільшення шорсткості поверхні призводить до збільшення адсорбційної ємності, що корисно для розробки газових сенсорів.

Також було досліджено змочуваність поверхні чутливого елемента з додатковим шаром ПТФЕ. Для дослідження змочуваності поверхні рідиною поверхні обрано два зразки, а саме чутливий елемент з нанесеним на скляну підкладку шаром золота (рис. 3.2.2, б) та з додатковим верхнім шаром ПТФЕ (рис. 3.2.2, а), товщиною 30 нм. Зверху на зразки наносили краплі рідин, об'ємом 10 мкл, а саме: фотополімерного клею СП-185 ($n_D = 1,4543$), води дистильованої ($n_D = 1,3333$) та моторної оливи Motul 8100 5W-40 ($n_D = 1,4562$).

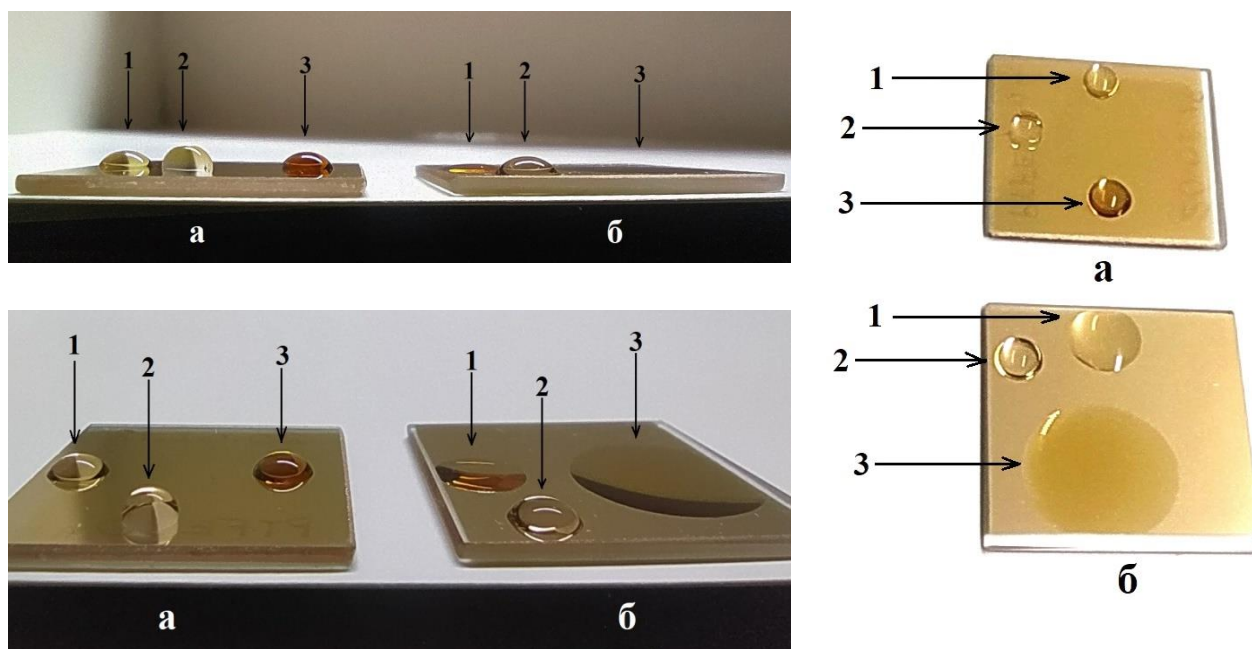


Рис. 3.2.2. Зразки з додатковим шаром ПТФЕ (а) та без (б) з нанесеними зверху краплями рідин, а саме: 1 – фотополімерний клей СП-185, 2 – вода дистильована, 3 – моторна олива Motul 8100 5W-40

Визначено кут змочування — кут, утворений краєм краплі рідини на поверхні. Для фотополімерного клею кут змочування дорівнював 70° для зразка з ПТФЕ (а) і 20° для зразка без (б), для води дистильованої – 105° (а) і 45° (б), для моторної оливи – 65° (а) і 5° (б). В результаті дослідження визначено, що поверхня з додатковим шаром ПТФЕ дозволяє збільшити гідрофобність поверхні у 2 рази для води, у 3 рази для клею та в 13 раз для моторної оливи. Збільшення гідрофобності поверхні чутливого елемента ППР-сенсора покращує зв'язування з нею білків [149]. Тому застосування додаткового шару ПТФЕ буде корисним для газової сенсорики, оскільки поверхня забезпечуватиме меншу адсорбції вологи, присутньої в досліджуваних газоподібних середовищах, та позитивно впливатиме на повторюваність результатів, оскільки адсорбція вологи є стохастичним процесом.

Для визначення резонансних кутів зразки з шаром золота товщиною 50 ± 2 нм та з додатковим шаром ПТФЕ (5...50 нм) на його поверхні встановлювали на робочу грань скляної призми приладу «Плазмон-6» через імерсійну рідину (з

показником заломлення $n_D = 1,518 \pm 0,0002$) та вимірювали їх характеристики відбиття (рис. 3.2.3). Було проведено вимірювання характеристики відбиття випромінювання від межі поділу призми та аналіту (осушене кімнатне повітря з показником заломлення $n=1,000276$). Для цього осушене кімнатне повітря розміщували у вимірювальній комірці приладу виготовленої з фторопласту-4 об'ємом 50 мкл.

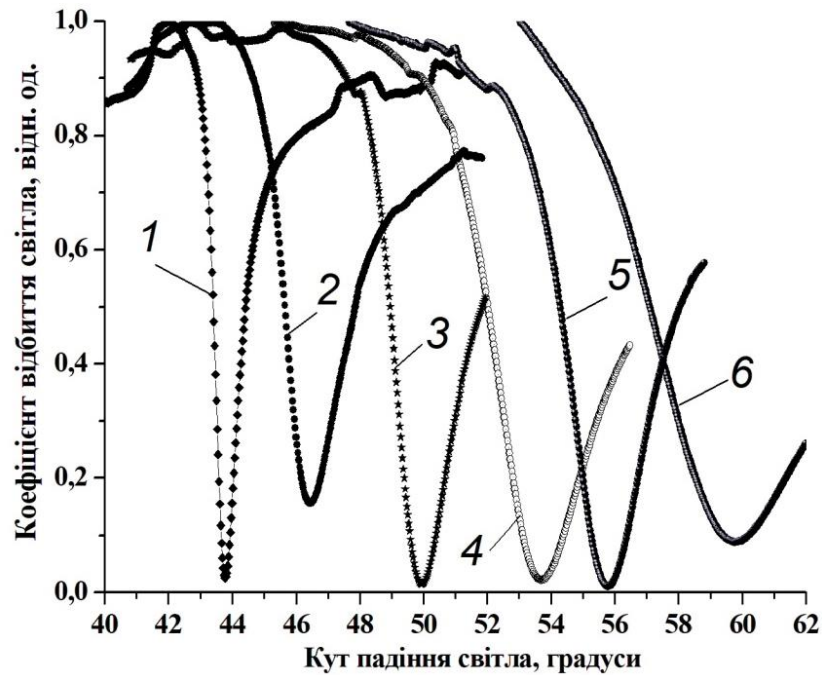


Рис. 3.2.3. Виміряні характеристики відбиття для чутливих елементів з шаром ПТФЕ 0 нм (1), 10 нм (2), 20 нм (3), 30 нм (4), 40 нм (5) та 50 нм (6)

Виміряні характеристики відбиття (рис. 3.2.3) представляли собою залежності напруги на виході фотоприймального блоку приладу U , що перераховувалась у коефіцієнт відбиття світла, від кута падіння світла θ на межу поділу середовищ скло-повітря, між якими були розташовані тонкі плівки хрому, золота та політетрафторетилену. Спостерігався зсув θ_{min} в сторону більших кутів. Це пов'язано зі зростанням ефективної діелектричної проникності на поверхні золота чутливого елемента в області існування загасаючого поля поверхневого плазмону. Півширина зростала у 6 раз для товщин ПТФЕ з 0 нм до 50 нм (табл. 3.9).

Таблиця 3.9. Резонансні характеристики зразків

№	Товщина, нм	$\theta_{ПВВ}$, град.	θ_{min} , град.	W , град.	R_{min}	$K_{сим}$
1	0	41,36	43,42	0,981	0,0536	0,970
2	5	41,32	44,60	1,400	0,0284	0,822
3	10	41,36	46,28	3,089	0,1122	0,687
4	20	41,40	49,06	2,953	0,0383	0,677
5	30	41,40	52,82	4,172	0,0242	0,641
6	40	41,36	56,54	3,253	0,0197	0,776
7	50	41,36	59,80	6,014	0,1096	0,739

Значення півширини, яка зросла в 6 раз для товщини ПТФЕ 50 нм, корелювали зі значеннями товщини додаткового шару з коефіцієнтом кореляції 0,903. Коефіцієнт симетричності $K_{сим}$ змінювався також зі зростанням товщини ПТФЕ в сторону зменшення.

Оскільки симетричність характеристики відбиття зменшується з ростом товщини додаткового шару, необхідно для підвищення достовірності результату вимірювання застосовувати методи визначення резонансного кута, які забезпечують більш точне вимірювання положення мінімуму характеристики відбиття. Було оцінено абсолютну похибку вимірювання резонансного кута для товщин ПТФЕ 5...50 нм на поверхні шару золота методами середньої лінії та апроксимацією поліномами 2, 3 степенів, а також вдосконаленим методом. Для знаходження абсолютної похибки вимірювань порівнювали резонансні кути θ_{min} , визначені даними методами з характеристик відбиття, побудованих з кроком сканування 0,02 градуса (крок сканування приладу «Плазмон-6»), зі значеннями резонансних кутів на характеристиках відбиття, побудованих з кроком 0,00001 градуса. Було визначено абсолютну похибку визначення мінімуму характеристики відбиття для обраних товщин ПТФЕ на поверхні шару золота методами середньої лінії та апроксимацією поліномами 2, 3, 4 степенів, а також вдосконаленим методом (табл. 3.10).

Таблиця 3.10. Методи визначення резонансного кута

Товщина, нм	Значення абсолютної похибки, кут. сек.				
	Апроксимація поліномом 2-го степеня	Апроксимація поліномом 3-го степеня	Апроксимація поліномом 4-го степеня	Метод середньої лінії	Вдосконалений метод
0	94,68	1,08	11,88	21,06	0,58
5	133,20	7,20	7,20	33,70	13,50
10	377,28	2,88	2,88	215,71	14,58
20	298,08	18,72	18,72	61,92	6,26
30	369,36	30,24	30,24	56,56	7,38
40	197,64	32,76	32,76	27,97	4,97
50	490,68	38,52	38,52	346,28	19,12

В результаті оцінювання похибки вимірювання θ_{min} різними методами виявили, що для методу апроксимації поліномом 2 степеня вона є найбільшою і рівна 490 кут.сек. та найменшою для вдосконаленого методу і рівна 0,58 кут.сек. Метод апроксимації поліномом 2 степеня залежить від значення півширини характеристики відбиття W , яка корелює з величинами абсолютних похибок для методу апроксимації поліномом 2 степеня (0,915). Також кореляція 0,86 між величинами коефіцієнта відбиття світла в мінімумі характеристики відбиття R_{min} від абсолютної похибки для методу середньої лінії говорить про залежність методу від змін інтенсивності відбитого випромінювання та збільшення похибки вимірювань. Вдосконалений метод забезпечує найкращу точність визначення резонансного кута в порівнянні з іншими методами. Абсолютна похибка результату вимірювання була в 11 разів зменшена порівняно з методом середньої лінії та майже в 2 рази порівняно з методом апроксимації поліномом 3 степеня.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Вперше запропоновано та експериментально підтверджено ефективність застосування електронно-променевої обробки скляних підкладинок ППР-сенсорів. Після напилення на оброблені скляні підкладинки металевого шару

золота було встановлено, що поверхня металу стала більш однорідною, з меншою наношорсткістю, оскільки висота нерівностей поверхні відносно базової лінії зменшилась з ± 18 нм до ± 5 нм, середньоквадратична наношорсткість поверхні зменшилась втричі з 4,67 нм до 1,64 нм. Результатом такої обробки підкладінок чутливих елементів стало підвищення чутливості по інтенсивності S_R через збільшення крутизни схилів резонансної характеристики відбиття в 1,5 рази з $1,703 \text{ RIU}^{-1}$ до $2,511 \text{ RIU}^{-1}$ та розширення діапазону вимірювання резонансного кута на 0,34 град. внаслідок зменшення загасання плазмонів на неоднорідностях. Застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута для сенсорів з такими підкладинками показало зменшення абсолютної похибки вимірювання резонансного кута до 0,58 кут. сек., що майже у 3 рази менше, ніж у випадку відсутності обробки.

Експериментально визначено залежність топології поверхні плівок політетрафторетилену від їх товщини в діапазоні 5...50 нм та встановлено, що найбільше зростання площі поверхні спостерігається для зразків з товщинами ПТФЕ 30 та 40 нм. Визначено, що поверхня з додатковим шаром ПТФЕ товщиною 30 нм дозволяє збільшити гідрофобність поверхні у 2 рази для водного середовища. При вимірюванні характеристик відбиття для різних товщин ПТФЕ спостерігався зсув резонансного кута в сторону збільшення, що пов'язано зі зростанням ефективної діелектричної проникності на поверхні золота чутливого елемента. Півширина характеристики відбиття зросла у 6 раз для товщини ПТФЕ 50 нм. Застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута для сенсорів з шаром ПТФЕ показало, що абсолютна похибка результату вимірювання була в 11 разів зменшена порівняно з методом середньої лінії та майже в 2 рази порівняно з методом апроксимації поліномом 3-го степеня.

РОЗДІЛ 4. ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ВДОСКОНАЛЕНИХ СЕНСОРА ТА МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ РЕЗОНАНСНОГО КУТА

4.1. Газовий сенсор з додатковим шаром політетрафторетилену для детектування газоподібних речовин

Для покращення визначення оптичних характеристик досліджуваного середовища та хімічної інертності чутливої поверхні сенсора актуальним напрямом є вдосконалення конструкції існуючих ППР-сенсорів та створення на їх основі газових сенсорів з підвищеною чутливістю, оскільки навіть показники заломлення більшості газів відрізняються на кілька десятитисячних доль. Плівка політетрафторетилену має збільшену поверхню чутливого елемента за рахунок більшої середньоквадратичної шорсткості поверхні ($4 \div 10$ нм) у порівнянні з плівкою золота, яка має середньоквадратичну шорсткість поверхні ($0,9 \div 2$ нм). При товщині політетрафторетилену менше 10 нм збільшення відгуку при вимірюванні не проявляється, оскільки при такій товщині шорсткість поверхні становить ($1,6 \div 2,8$ нм), а при товщині більшій за 50 нм суттєво зменшується зсув мінімуму характеристики відбиття, за рахунок зменшення напруженості електромагнітного поля поверхневого плазмону на поверхні плівки політетрафторетилену, оскільки поле поверхневого плазмону загасає по експоненті в напрямку, перпендикулярному межі розділу золото-політетрафторетилен, що зменшує чутливість сенсора. Тому діапазон обраної товщини політетрафторетилену складає $10 \div 50$ нм.

ППР-сенсор [150] для детектування газоподібних середовищ складався з оптичного вузла, проточної комірки, розташованої над чутливим елементом і фотоприймача та входив в основу приладу «Плазмон». Оптичний вузол складався з джерела монохроматичного світла (р-поляризованого), призми для забезпечення ПВВ. На призму була нанесена багатошарова структура, що містила шар золота товщиною 50 ± 2 нм та додатковий шар політетрафторетилену товщиною $10 \div 50$ нм з середньоквадратичною шорсткістю поверхні $4 \div 10$ нм на плівці золота. На рисунку 4.1.1 наведена блок-схема сенсора, робота якого заснована на дослідженні кутової залежності

інтенсивності відбитого від чутливого елемента сенсора випромінювання, де 1 - джерело р-поляризованого монохроматичного світла, 2 - призма ПВВ, 3 - адгезійна плівка чутливого елементу (хром), 4 - металева плівка чутливого елементу (золото), у якому відбувається збудження поверхневих плазмонів, 5 - верхній шар політетрафторетилену, 6 - проточна комірка для подачі досліджуваної проби, 7 - фотоприймач.

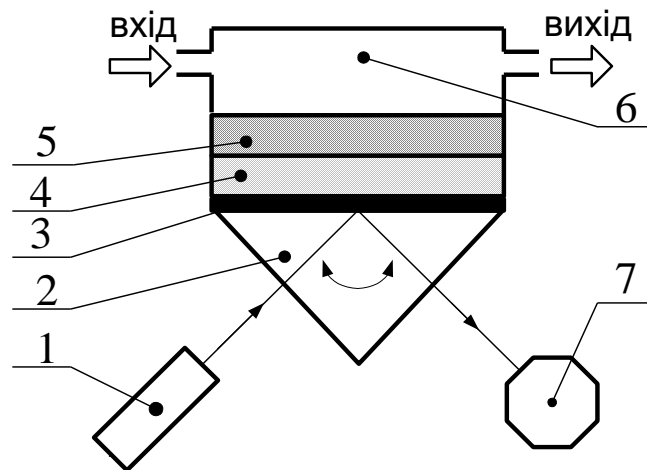


Рис. 4.1.1. Блок-схема сенсора на основі ППР з додатковим шаром ПТФЕ [150]

Було досліджено чутливі елементи з товщинами політетрафторетилену 5, 10, 20, 30, 40, 50 нм та без політетрафторетилену. Сигнал від фотоелектричного приймача підсилювався та виводився на електронний пристрій для відображення інформації, що давало змогу отримати графічне зображення характеристики відбиття $R(\theta)$. Кроковий двигун забезпечував зміну кутового положення призми з кроком 10 кут. сек. Для порівняння також проводили вимірювання зсуву мінімуму характеристики відбиття на сенсорі з чутливим елементом без верхнього шару ПТФЕ. Проводили дослідження на насичених парах етилового спирту. Виконували почергове заміщення кімнатного повітря насиченими парами етилового спирту в проточній комірці. Вимірювали відгук сенсора як величину зсуву резонансного кута при заміщенні кімнатного повітря на насичені пари етанолу.

На рис. 4.1.2 зображено відгуки сенсора на заміщення кімнатного повітря насиченими парами етилового спирту для чутливого елемента з плівкою золота

товщиною 50 нм без ПТФЕ та з товщиною політетрафторетилену 30 нм, оскільки така товщина ПТФЕ забезпечила найбільший зсув резонансного кута.

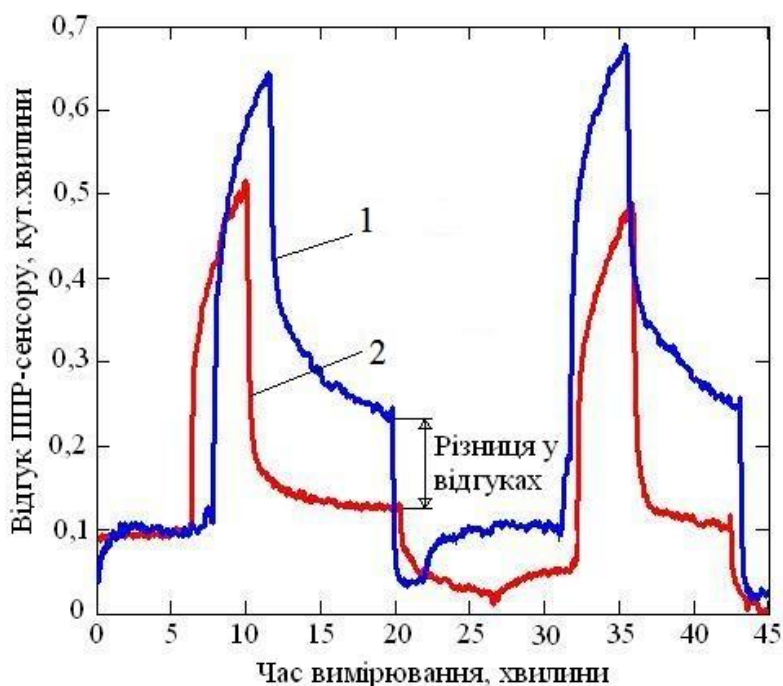


Рис. 4.1.2. Відгуки сенсора на заміщення кімнатного повітря насиченими парами етилового спирту для чутливого елемента: 1 – з ПТФЕ товщиною 30 нм; 2 – без ПТФЕ [150]

Як видно з рис. 4.1.2, чутливий елемент з плівкою політетрафторетилену мав у 2,8 рази більший відгук, ніж чутливий елемент без шару політетрафторетилену. Коефіцієнт підсилення визначали як відношення відгуків сенсора з чутливим елементом з шаром політетрафторетилену та сенсора без додаткового шару. На рисунку 4.1.3 показано залежність величини підсилення відгуків сенсорів від товщини шару політетрафторетилену. Найбільше підсилення мав сенсор з товщиною політетрафторетилену 30 нм. При зменшенні товщини шару політетрафторетилену з 30 нм до 20 нм підсилення відгуку зменшилось до 2,2 разів. Подальше збільшення товщини з 30 нм до 50 нм дещо зменшує підсилення до 1,8 разів. Для товщини політетрафторетилену, меншої за 10 нм та більшої за 50 нм, підсилення становить менше одиниці.

Оскільки, різниця відгуків – це різниця $\Delta\theta_{min}$, а кутова чутливість визначається як $S_1 = \frac{\Delta\theta_{min1}}{\Delta n_1} = \frac{\Delta\theta_{min1}}{\Delta n}$ та $S_2 = \frac{\Delta\theta_{min2}}{\Delta n_2} = \frac{\Delta\theta_{min2}}{\Delta n}$ при однакових зміщеннях показника заломлення $\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n$, то відношення відгуків буде рівне відношенню чутливостей: $\frac{\Delta\theta_{min2}}{\Delta\theta_{min1}} = \frac{S_2 \cdot \Delta n}{S_1 \cdot \Delta n} = \frac{S_2}{S_1}$. Тому збільшення чутливості визначали як відносне зростання відгуку ППР-сенсора при застосуванні додаткового шару ПТФЕ.

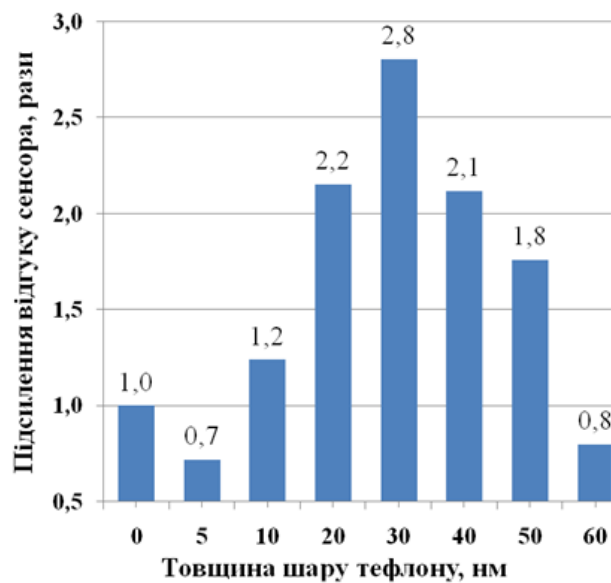


Рис.4.1.3. Залежність коефіцієнту підсилення відгуку сенсора з додатковим шаром ПТФЕ на насичені пари етанолу від товщини цього шару [150]

Таким чином, результати вимірювань показують, що при використанні сенсора з додатковим шаром ПТФЕ, зростає чутливість щонайменше в 2 рази в порівнянні з чутливим елементом без додаткового шару політетрафторетилену.

Для дослідження відгуку до різних парів органічних речовин реєстрували характеристики відбиття ППР для досліджуваних зразків чутливих елементів з додатковим шаром ПТФЕ. Як досліджуване середовище використовували кімнатне повітря, яке заміщували парами відповідних сполук у вимірювальній комірці, котра була розташована над досліджуваним зразком таким чином, щоб забезпечувати контакт газової суміші з плівкою ПТФЕ. Через вимірювальну комірку, яка розміщена над чутливим елементом, по черзі прокачували зі швидкістю 2 мл/хв кімнатне повітря та насичені пари органічних речовин:

етанолу, метанолу, ацетону, ізопропанолу. Дослідження виконувались при температурі 298 К. Один цикл прокачування парів органічних речовин становив 10 хв, при чому 5 хв відбувалось насичення та наступні 5 хв відбувались релаксаційні процеси. Кінетики зсуву мінімуму характеристики відбиття зображені на рисунку 4.1.4.

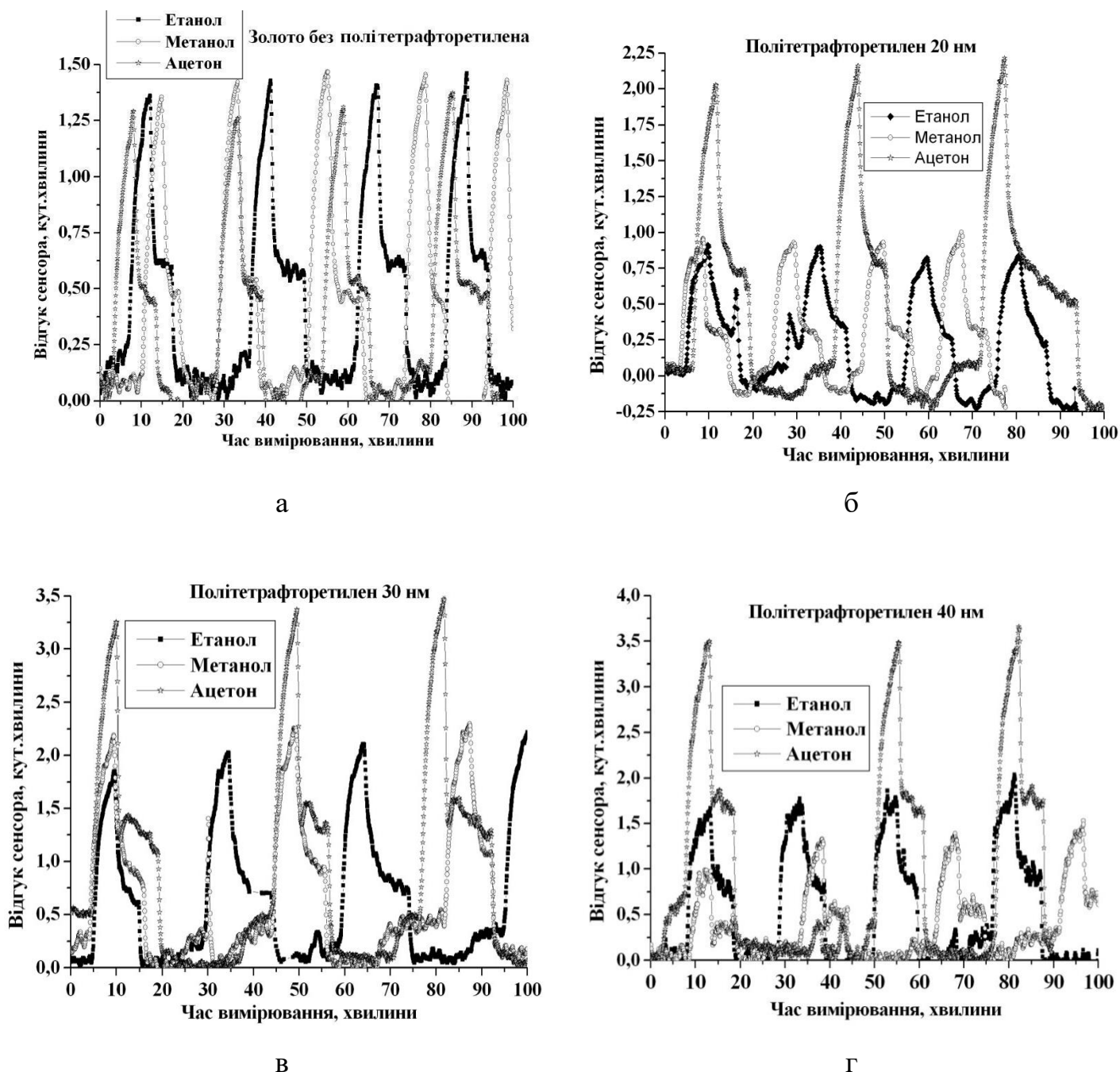


Рис. 4.1.4. Відгуки сенсорів без шару ПТФЕ (а) та з різними товщинами ПТФЕ: 20 (б), 30 (в), 40 (г) нм на заміщення кімнатного повітря насиченими парами етанолу, метанолу та ацетону [151]

Відгуки сенсорів з різними товщинами ПТФЕ на заміщення кімнатного повітря насиченими парами етанолу, метанолу та ацетону зображено на рисунку 4.1.4. Найбільший відгук мав чутливий елемент з товщиною шару ПТФЕ 30 нм. Це пояснюється тим, що цей чутливий елемент мав одну з найбільших площ поверхні. На рис. 4.1.5 зображені залежності відгуку сенсора від концентрації повітряної суміші метанолу, ізопропанолу та ацетону для плівок ПТФЕ товщиною 30 нм (а) та 40 нм (б).

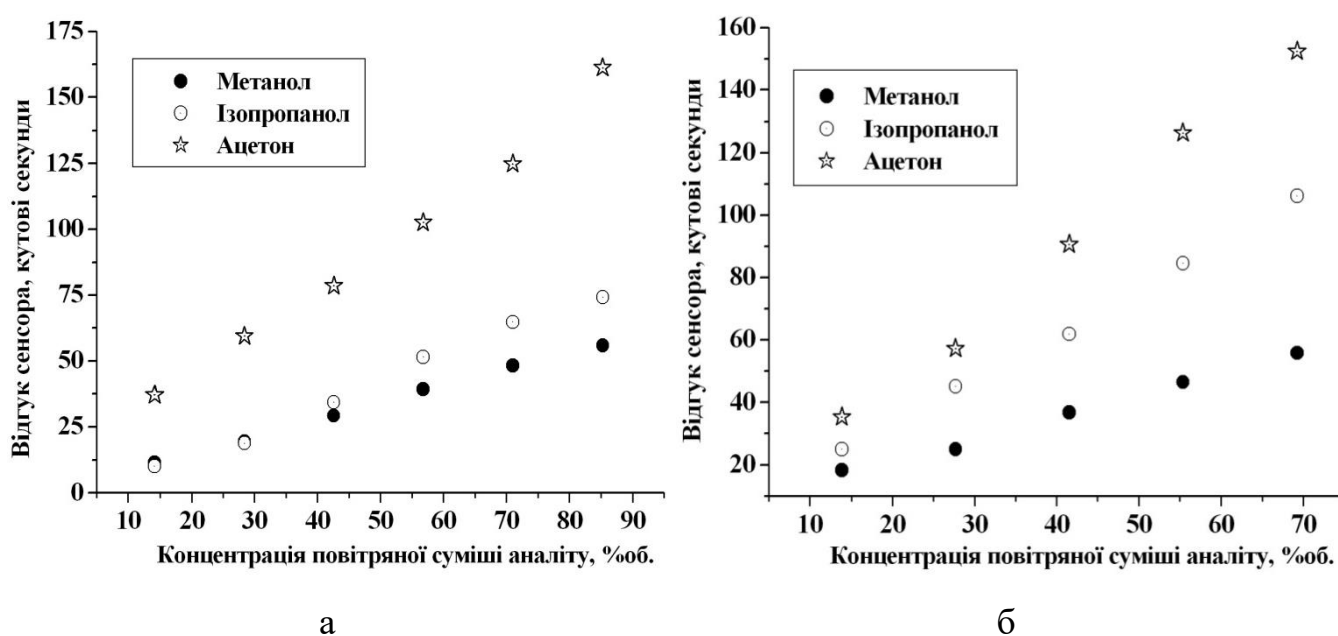


Рис. 4.1.5. Залежність відгуку сенсора від концентрації повітряної суміші аналіту для плівок ПТФЕ товщиною 30 нм (а) та 40 нм (б) [151]

Найбільше підсилення відгуку ППР-сенсора спостерігається для ацетону та найменше для метанолу (рис. 4.1.5). Відгук для всіх значень товщини ПТФЕ на насичені пари ацетону був більшим, ніж на насичені пари метанолу, що може бути пов'язано як з різними розмірами та молярними масами молекул газів (58,08 г/моль для ацетону та 32,04 г/моль для метанолу), так із полярністю молекул. Підсилення відгуку узгоджується зі збільшенням площі поверхні чутливого елемента сенсора з коефіцієнтом кореляції 0,88. З рис. 4.1.5 видно, що залежність відгуку є лінійною для обох товщин, а при малих концентраціях досліджуваної речовини демонструється достатньо високий відгук для плівок ПТФЕ (особливо для ацетону), що важливо для розробки газових сенсорів на основі ППР.

4.2. Експериментальне дослідження вдосконаленого методу визначення резонансного кута

Для дослідження вдосконаленого методу визначення резонансного кута було проведено вимірювання залежності інтенсивності відбитого світла ($\lambda = 650$ нм) від межі поділу призми та чутливого елемента з розміщенням на ньому аналітом ($n_a = 1,000276$) від кута падіння. Вимірювання здійснювали за допомогою приладу «Плазмон-6», розробленому в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Для цього аналіт (осушене кімнатне повітря) розміщували у комірці приладу об'ємом 50 мкл та виконували серію з 10-ти послідовних вимірювань. Було встановлено менше відхилення значень резонансного кута та показника заломлення аналіту для вдосконаленого методу $\theta_{min} = 43,4093$ кут. град. ($n = 1,000282 \pm 0,000003$) від табличного значення $n_a = 1,000276$ ($\theta_{min} = 43,4089$ кут. град.), ніж у випадку обробки даних методом середньої лінії $\theta_{min} = 43,4111$ кут. град. ($n = 1,000312 \pm 0,000016$). Таким чином, експериментально підтверджено зменшення похибки вимірювання резонансного кута щонайменше у 5,5 рази [152].

ППР-сенсори дозволяють значно розширити можливості визначення, ідентифікації та діагностики біологічних об'єктів. Для детектування біооб'єктів на поверхні сенсора необхідна можливість дослідження в реальному часі, висока точність і чутливість методу. Експериментальне дослідження вдосконаленого методу визначення резонансного кута було проведено на прикладі експресного контролю ретровірусної інфекції, а саме небезпечної генної хвороби лейкозу великої рогатої худоби. Лейкоз за тяжкістю ушкодження органів, масовістю проявів і економічними наслідками займає провідне місце і складає 57% від іншої нозології [153].

Для проведення дослідження взаємодії антиген-антитіло було використано: чутливий елемент з нанесеним на поверхню рецепторним шаром антигену вірусу лейкозу та сироватку крові великої рогатої худоби, розведену у деіонізованій воді в співвідношенні 1:1000 [154]. Експериментальні результати

кінетики зв'язування антиген-антитіло, отримані за допомогою приладу «Плазмон-6».

Аналізували взаємодію рецептора, осадженого на металеву поверхню чутливого елемента, з аналітом (антитілом до вірусу лейкозу) по відносному зсуву мінімуму характеристики відбиття ППР-сенсора. Прилад розміщували у термостатичному боксі та проводили дослідження при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Досліджувані речовини прокачували через канал вимірювальної комірки приладу перистальтичним насосом зі швидкістю 10 мкл/хв. Чутливий елемент ППР-сенсора містив рецепторний шар, сформований антигеном ензоотичного лейкозу. Спочатку вводили у вимірювальну комірку деіонізовану воду (ДІВ), потім сироватку і в кінці замінювали на ДІВ. Отримана кінетика (рис. 4.2.1) – це набір значень мінімуму характеристики відбиття ППР-сенсора, прописаних з часовим інтервалом 3,5 секунди, що дозволяє в реальному часі відслідковувати процеси в досліджуваному середовищі на поверхні чутливого елемента.

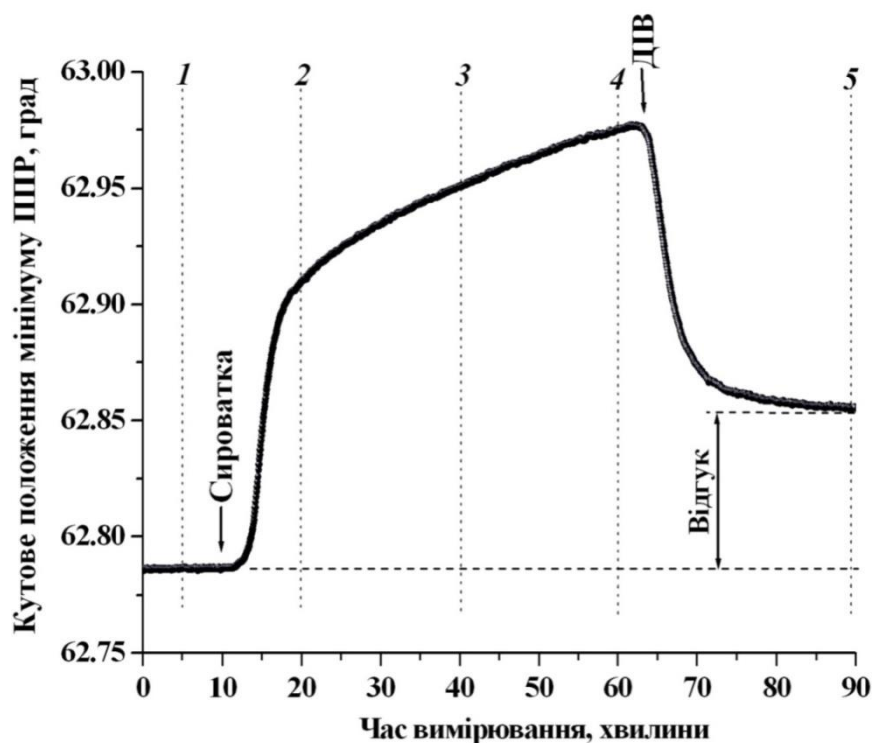


Рис. 4.2.1. Кінетика зсуву мінімуму характеристики відбиття

Приладом «Плазмон-6» вимірювали зсув мінімуму характеристики відбиття при зв'язуванні антигену ензоотичного лейкозу з специфічним до нього антитілом після заміщення ДІВ в вимірювальній комірці приладу на

сироватку крові з подальшим промивання ДІВ (рис. 4.2.1). Тривалість взаємодії була визначена заздалегідь на основі попередніх дослідів з антигеном та антитілом [154]. Факт взаємодії був визначений за відсутності повернення характеристики відбиття після промивання комірки в початкове кутове положення до внесення в комірку сироватки. Відгуком сенсора на зв'язування пари антиген-антитіло була різниця величин резонансних кутів до взаємодії та після промивання комірки (рис. 4.2.1).

Для доведення ефективності застосування вдосконаленого методу було проаналізовано 5 характеристик відбиття на різних етапах експерименту, а саме (рис. 4.2.1):

- до внесення сироватки в комірку на 5 хвилині кінетики (1);
- на початку взаємодії антиген-антитіло на 20 хвилині кінетики (2);
- на лінійному проміжку кінетики на 40 хвилині кінетики (3);
- на початку області насичення (майже повне заповнення поверхні рецепторного шару) на 60 хвилині кінетики (4);
- після промивання комірки на 90 хвилині кінетики (5).

На рисунку 4.2.2 подано окремі характеристики відбиття до внесення сироватки в вимірювальну комірку приладу (5 хв) та на початку області насичення (60 хв).

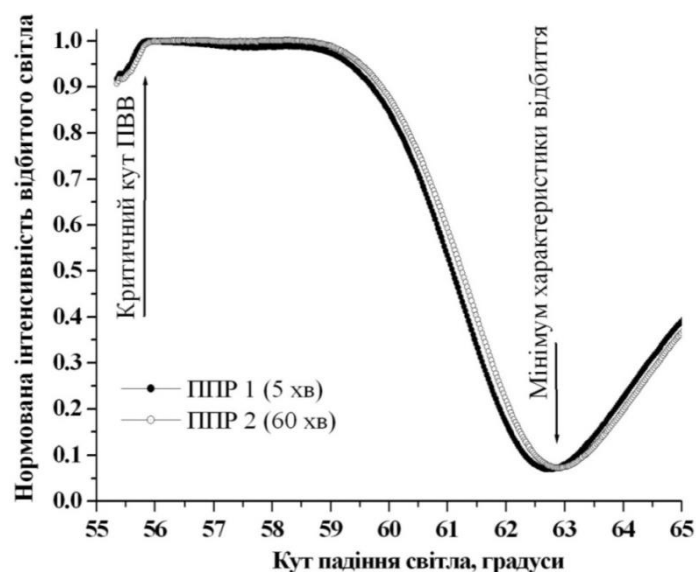


Рис. 4.2.2. Виміряні характеристики відбиття до внесення сироватки (5 хв) та на початку області насичення (60 хв)

Внаслідок зв'язування антигену з антитілом сироватки на поверхні чутливого елемента мінімум характеристики відбиття змістився в сторону більших кутів падіння світла, що свідчило про заповнення рецепторного шару антитілами (рис. 4.2.2).

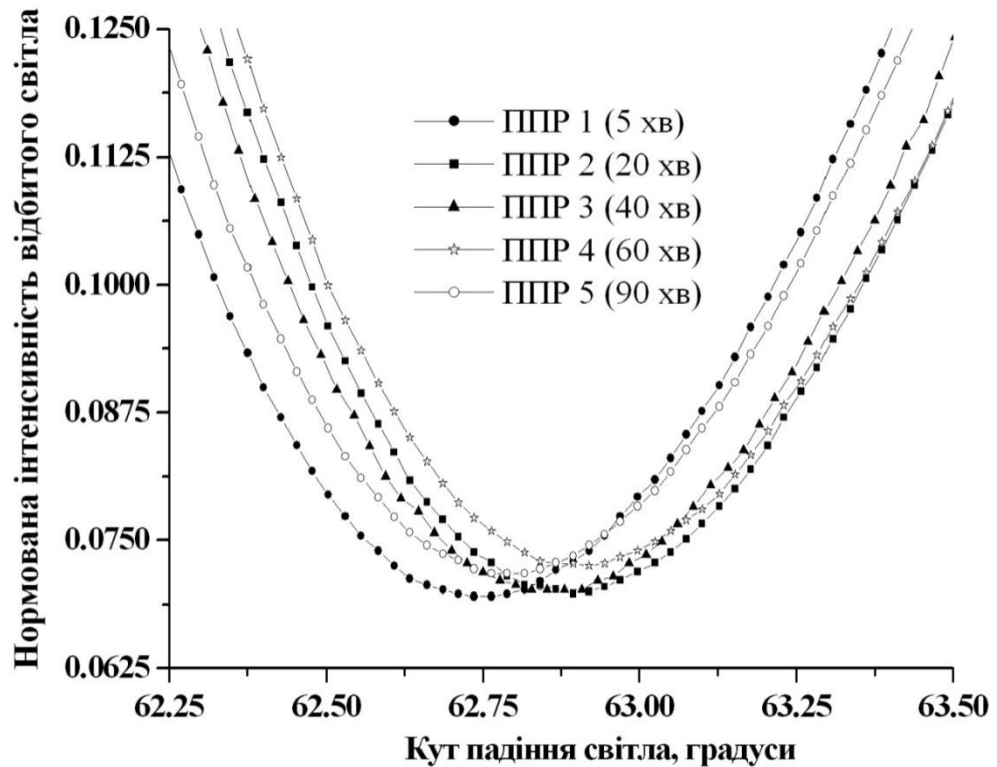


Рис. 4.2.3. Залежність нормованої інтенсивності відбитого світла від кута його падіння для 5-х характеристик відбиття

Аналіз вимірних характеристик відбиття (рис. 4.2.3) показав, що існує певна кількість вимірних значень з однаковою величиною нормованої інтенсивності відбиття та з різними значеннями кута падіння випромінювання. Різниця між максимальним та мінімальним значеннями еквівілевних точок в околі мінімуму характеристики відбиття є діапазоном невизначеності. Це створює невизначеність стосовно визначення резонансного кута. Як наслідок недостатній крок квантування не дає змогу розрізнити по амплітуді вимірні значення в околі мінімуму характеристики відбиття. Крок квантування становить 1,22 мВ, що відповідає величині $4,25 \cdot 10^{-4}$ по шкалі нормованої інтенсивності відбитого світла. Така невизначеність створює додаткову абсолютну похибку вимірювання не тільки положення мінімуму

характеристики відбиття, а й похибку величини маси антитіл чи визначеної опосередковано концентрації антитіл, що приєднались до рецепторної поверхні.

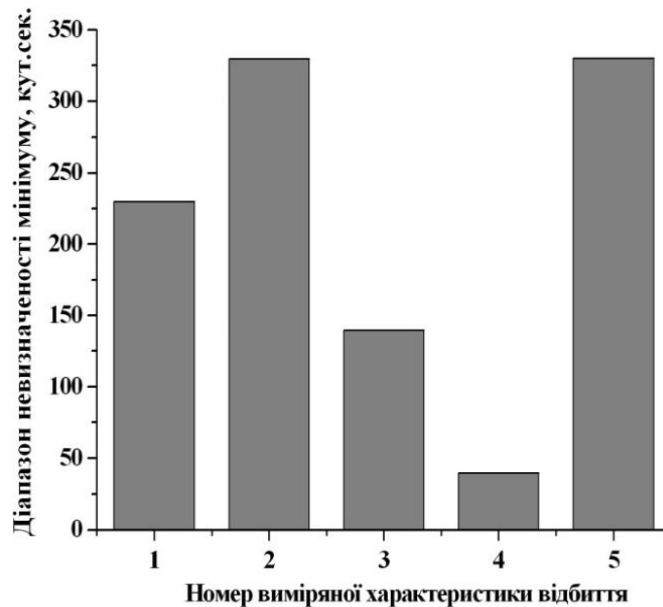


Рис. 4.2.4. Гістограма діапазонів невизначеності мінімуму характеристики відбиття для різних етапів кінетики

Різний діапазон визначення залежить від параметрів характеристики відбиття, які пов'язані з оптичними характеристиками досліджуваного середовища на поверхні чутливого елемента ППР-сенсора (рис. 4.2.4). Визначали значення мінімуму за допомогою програмного забезпечення приладу по вимірній кінетиці (в позначеннях «кінетика»). Додатково вимірні характеристики обробляли поліноміальним методом апроксимації 2-го степеня (в позначеннях «поліном 2-го ст.») та вдосконаленим методом. Для визначення абсолютної похибки досліджуваними методами за дійсну величину мінімуму характеристики відбиття приймали розрахований мінімум, визначений за допомогою програмного забезпечення WinSpall 3.0 (рис. 4.2.5). Використання програми, дозволило визначити оптичні константи, які були використані для визначення товщини адсорбованого шару антитіла на поверхні рецептора.

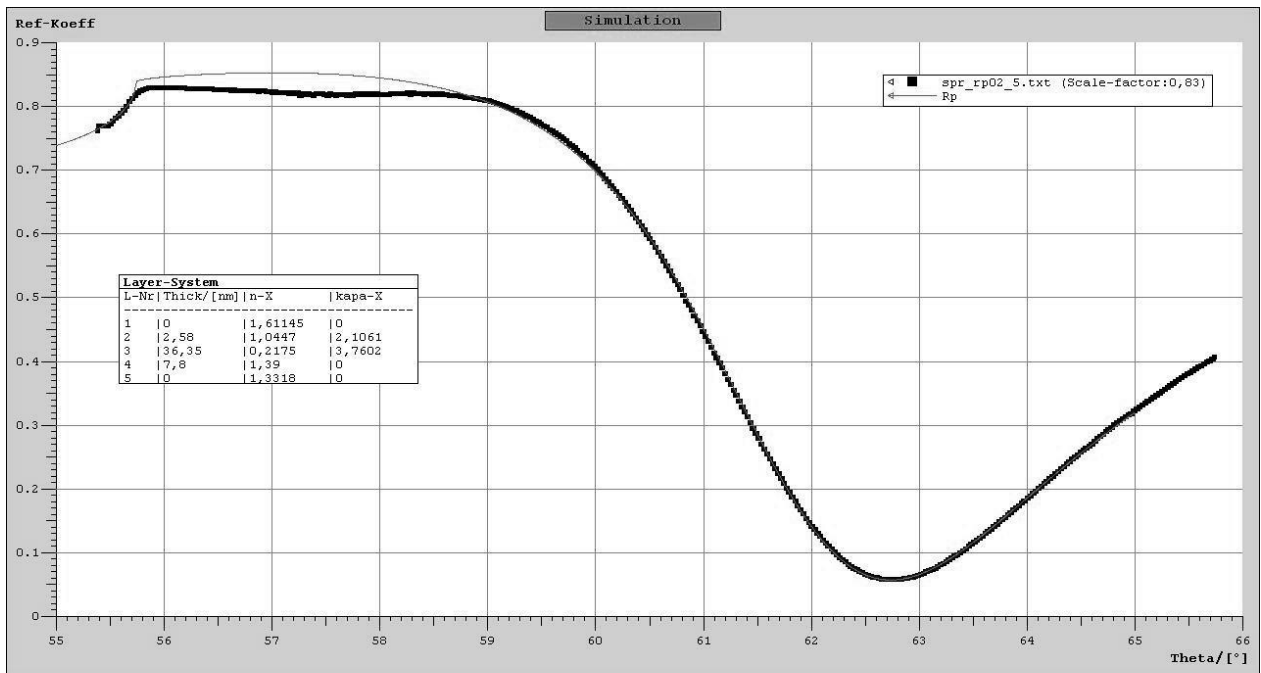


Рис. 4.2.5. Зображення робочого вікна програми WinSpall 3.0 з вимірною (квадрати) та максимально наближеною характеристикою відбиття (лінія) для етапу 1 (до внесення сироватки)

Вимірня та максимально наближена характеристики відбиття співпадають в області мінімуму та критичного кута (рис. 4.2.5). Результати розрахунків мінімуму характеристики відбиття за трьома методами наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Результати розрахунків

Номер етапу	Час кінетики, хв.	Резонансний кут, град.			
		Наближення	Кінетика	Поліном 2-го ст.	Вдосконалений метод
1	5	62,7519	62,7718	62,8649	62,7369
2	20	62,8585	62,8797	62,9782	62,8446
3	40	62,8923	62,9012	63,0117	62,8829
4	60	62,9088	62,9293	63,0281	62,8966
5	90	62,7936	62,8140	62,9106	62,7812

На рисунку 4.2.6 показано гістограму розрахованих абсолютних похибок для 5 характеристик відбиття трьома методами визначення мінімуму характеристики відбиття.

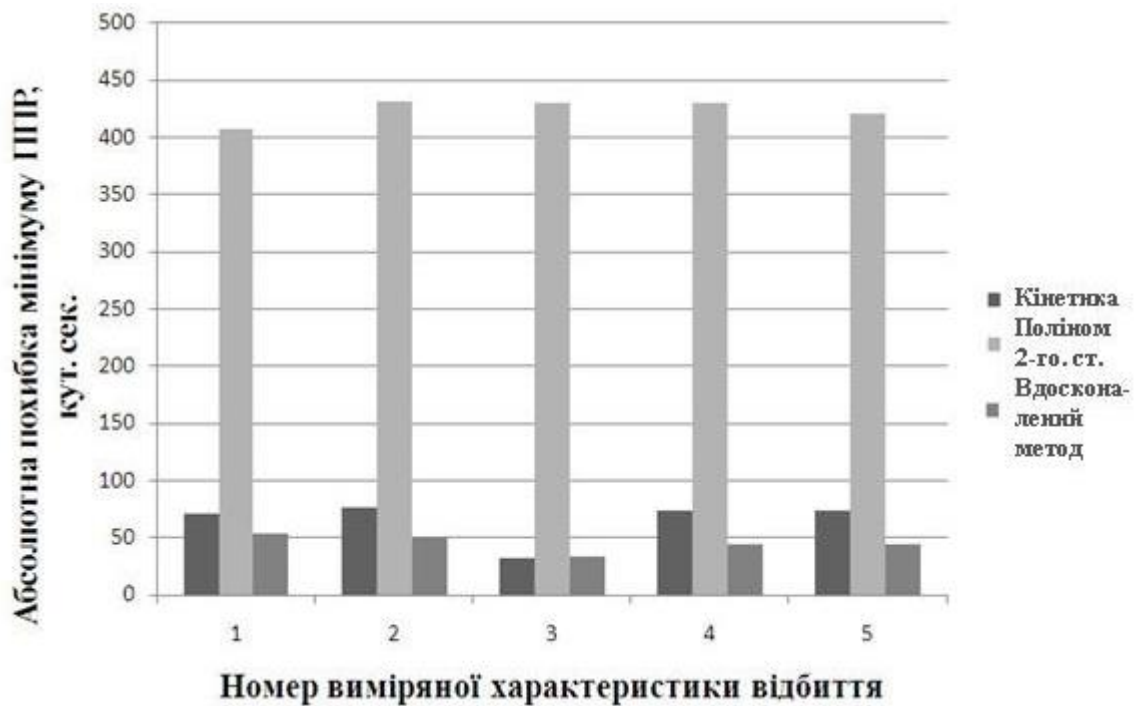


Рис. 4.2.6. Гістограма розрахованих абсолютних похибок визначення резонансного кута

Вдосконалений метод має найменше значення абсолютної похибки визначення мінімуму, а найбільше – апроксимація поліномом 2-го степеня. Зміна коефіцієнту поглинання чи адсорбція тонких поглинаючих шарів призводить не тільки до зростання інтенсивності в мінімумі, а й до зростання похибки визначення резонансного кута. Застосування вдосконаленого методу дозволило суттєво зменшити цей вплив, про що свідчить в 13 разів менша за значенням величина коефіцієнту кореляції, ніж для способу апроксимації поліномом (рис. 4.2.7). При цьому для вдосконаленого методу коефіцієнт кореляції в два рази менший, ніж для способу обробки прямих вимірювань, що застосовується програмним забезпеченням приладу «Плазмон-6».

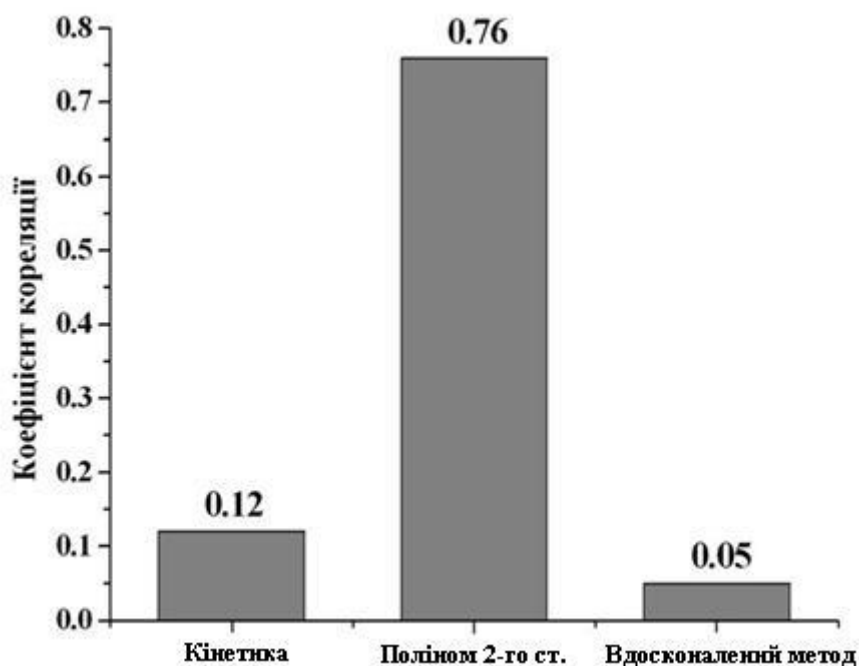


Рис. 4.2.7. Гістограма для коефіцієнтів кореляції між величинами абсолютних похибок визначення резонансного кута та відповідних значень нормованої інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття для чисельних методів

Також перевагою запропонованого методу обробки результату вимірювання є менший розкид величини абсолютної похибки для досліджуваних характеристик відбиття. Для нового методу величина дисперсії в 2 рази менша, ніж для методу обробки результатів прямих вимірювань, що застосовується програмним забезпеченням приладу «Плазмон-6» та у 1,5 рази менше, ніж для способу апроксимації поліномом (рис. 4.2.8).

Товщину осажденного бімолекулярного шару d на поверхні металевій плівки розраховували за методикою [75]. Приріст показника заломлення Δn на поверхні викликає зміну поширення поверхневого плазмона:

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial c} \cdot \frac{\Delta \Gamma}{d} \quad (4.1)$$

Звідки Δn визначали з даних, отриманих за допомогою програмного забезпечення WinSpall 3.0; (dn / dc) – об’ємний коефіцієнт приросту показника заломлення, який залежить від структури молекул (0,2 мл/г); $\Delta \Gamma$ - поверхнева концентрація як відношення маси до площі (1 пг/мм² ~ 0,3 кут. сек.). Було визначено відносну похибку вимірювання товщини адсорбованого

бімолекулярного шару – товщини шару антитіл, що зв'язались з антигеновим рецепторним шаром чутливого елемента приладу «Плазмон-6» (таблиця 4.2).

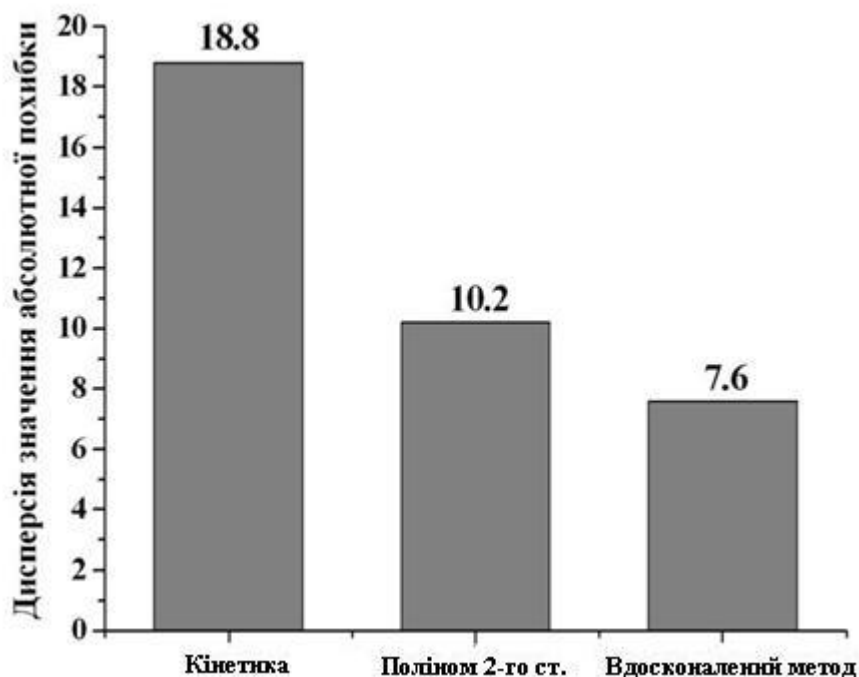


Рис. 4.2.8. Гістограма дисперсії величини абсолютної похибки визначення резонансного кута по вибірці з п'яти вимірювань для чисельних методів

Таблиця 4.2. Розраховані товщини бімолекулярних шарів антитіл

Номер етапу	Час кінетики, хв.	Розрахована товщина білкового шару, нм	Відносна похибка, %		
			Кінетика	Поліном 2-го ст.	Вдосконалений метод
1	5	0	-	-	-
2	20	11,4	7,9	44,7	5,2
3	40	13,7	2,8	37,1	2,9
4	60	15,0	5,8	33,8	3,5
5	90	10,7	8,1	46,5	4,9
Середнє значення похибки			6,1	40,5	4,1

Таким чином, застосування вдосконаленого методу дозволило зменшити відносну похибку визначення товщини адсорбованого шару аналіту в 10 разів у порівнянні з апроксимацією поліномом 2-го степеня, та в 1,5 раз порівняно з даними, отриманими з кінетики, розрахованою програмним забезпеченням приладу «Плазмон-6», оскільки вдосконалений метод менш чутливий до змін коефіцієнта поглинання світла чи адсорбції тонких поглинаючих шарів.

4.3. Перспективи практичного застосування вдосконаленого сенсора в промисловості та навчальному процесі

Одним з важливих факторів на виробництві є контроль парів органічних розчинників, зокрема ацетону, фенольних та епоксидних матеріалів. При малих концентраціях досліджуваної речовини вдосконалений сенсор на основі ППР з додатковим шаром політетрафторетилену забезпечує достатньо високий відгук для плівок ПТФЕ (особливо для ацетону), що важливо для розробки газових сенсорів та контролю концентрації шкідливих речовин в повітрі виробничих приміщень, в чому зацікавлені ДП «Антонов», Казенне підприємство спеціального приладобудування «Арсенал», та надали позитивні відгуки щодо використання результатів дисертаційної роботи.

Крім дослідження газоподібних середовищ, сенсор на основі ППР дозволяє досліджувати рідини з вмістом низьких концентрацій домішок. При застосуванні методу ППР у дослідженні зразків авіаційних керосинів, наданих ДП «Антонов», виявлено зміни у складі керосину після зберігання та використання в умовах авіаційного підприємства. Результати вимірювання методом ППР підтверджуються результатами ІЧ спектроскопії, за допомогою якої було виявлено вміст залізо-, молібдено- та хромовмісні органічних сполук [155].

Застосування методу ППР дозволило визначати наявність продуктів зносу і окислення у відпрацьованій моторній оливі на ранніх етапах її експлуатації [156], що є перспективним для розробки нових моторних олив та зносостійких покриттів деталей циліндро-поршневої групи двигунів. Також була показана можливість ідентифікації типу моторних олив шляхом комплексних

вимірювань його рефрактометричних і електрофізичних характеристик [157], [158], що може бути застосовано для ідентифікації типу моторної оливи.

Спільно з Інститутом фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України виявлено нові можливості для вивчення фізичних властивостей фотополімеризаційних композицій за допомогою сенсора на основі ППР з використанням вдосконаленого методу вимірювання. Експериментально доведено, що метод на основі явища ППР дозволяє визначати швидкість полімеризації та індукційний період фотополімеризаційних композицій в реальному часі, що може бути застосовано для розробки нових фотополімерних композицій та для оптимізації технологічних процесів з'єднання прецизійних оптичних деталей [159], [160]. Також результати дослідження корисні для роботи з розвитку технологій по виготовленню деталей літальних апаратів з полімерних композиційних матеріалів, яка проводиться на ДП «Антонов».

За результатами науково-дослідної роботи «Дослідження та перспективи застосування методу на основі явища поверхневого плазмонного резонансу в оптичному приладобудуванні», виконаної по договору про науково-технічну співпрацю Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України та Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал», доведено універсальність та багатофункціональність сенсора на основі ППР для вимірювання оптичних характеристик рідких та газоподібних середовищ. За допомогою сенсора на основі ППР зареєстровано різницю між показниками заломлення зразків води, наданих підприємством, на відміну від вимірювання методом оптичної рефрактометрії, де ця різниця залишилась непомітною через роздільну здатність приладу. При вимірюванні зразків етанолу метод на основі явища ППР дозволив зменшити похибку вимірювання майже в 10 разів, порівняно з рефрактометричним методом.

Теоретичні та експериментальні результати дисертаційної роботи використовуються в лекційному матеріалі на кафедрі Інформаційно-вимірювальних технологій приладобудівного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря

Сікорського». Результати по дослідженню вдосконаленого сенсора на основі ППР внесені у навчальний посібник [124] який призначений для використання в навчальному процесі освітніх закладів та містить інформацію для працівників приладобудівної галузі та контрольно-вимірювальних лабораторій. У навчальному посібнику наведено 8 лабораторних практикумів, які стосуються:

- вивчення технологічних методів, конструкції та принципу роботи установок для отримання тонких плівок;
- вивчення основ досліджень поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії;
- вивчення принципу роботи приладу на основі явища ППР;
- визначення показника заломлення газових сумішей етанолу та соняшникової олії за допомогою приладу на основі ППР;
- визначення відгуку сенсора ППР-приладу на насичені пари розчинників для плівок політетрафторетилену;
- оцінювання невизначеностей за виміряними рефрактометричними характеристиками ППР для дистильованої води;
- визначення резонансного кута методом математичного моделювання характеристики відбиття при ППР для рідких середовищ з різним показником заломлення.

Вдосконалений сенсор на основі ППР та метод вимірювання його резонансних характеристик дозволяють застосовувати метод на основі явища ППР для контролю рідких, газоподібних речовин та аналізу фізичних характеристик речовини при переході з рідкого в твердоподібний стан у промисловості, науковій діяльності та в навчальному процесі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Відповідно до мети і завдань показано перспективи застосування вдосконаленого сенсора на основі ППР та розробленого методу визначення резонансного кута.

Вдосконалений сенсор з додатковим шаром політетрафторетилену 30 нм дозволяє підвищити чутливість щонайменше в 2 рази в порівнянні з чутливим елементом без додаткового шару. За результатами дослідження було встановлено, що відгук вдосконаленого сенсора на насичені пари ацетону був більшим, ніж на насичені пари метанолу, що може бути пов'язано як з різними розмірами та молярними масами молекул газів (58,08 г/моль для ацетону та 32,04 г/моль для метанолу), так із полярністю молекул. Підсилення відгуку узгоджується зі збільшенням площі поверхні чутливого елемента сенсора з коефіцієнтом кореляції 0,88.

Застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута при дослідженні взаємодії антиген-антитіло дозволило зменшити відносну похибку визначення товщини адсорбованого шару біоаналіту в 10 разів у порівнянні з апроксимацією поліномом 2-го степеня, та в 1,5 раз порівняно з даними, отриманими з кінетики, розрахованою програмним забезпеченням приладу «Плазмон-6», оскільки вдосконалений метод менш чутливий до змін коефіцієнта поглинання світла чи адсорбції тонких поглинаючих шарів.

ВИСНОВКИ

Вирішена актуальна задача підвищення метрологічних характеристик сенсора на основі явища ППР шляхом вдосконалення конструкції та методу визначення резонансного кута. Відповідно до поставлених задач:

1. Доповнено наукові дані щодо важливості врахування впливу перехідних шарів на вимірювання резонансного кута ППР-сенсорами. Визначено функції перетворення для сенсора з шорсткою поверхнею металеві плівки та з додатковим діелектричним шаром в нанометровому діапазоні. Розроблено алгоритм розрахунку невизначеності вимірювання сенсорами на основі поверхневого плазмонного резонансу з метою вдосконалення їх конструкції та технології з врахуванням перехідних та додаткових шарів чутливого елемента.

2. Досліджено вплив шорсткості в нанометровому діапазоні поверхні сенсора та товщини додаткового діелектричного шару на величину похибки вимірювання резонансного кута існуючими чисельними методами та визначено наступне:

2.1. Зі збільшенням товщини діелектричного шару для методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії похибка зростає лінійно зі швидкостями 2,1 кут.сек./нм та 1,8 кут.сек./нм, відповідно, та знаходиться в межах 30...260 кут.сек., а для апроксимації поліномом 3-го степеня спостерігається найменша залежність від товщини додаткового шару діелектрика, а значення абсолютної похибки знаходиться в межах 15 ± 10 кут.сек.

2.2. Зі збільшенням шорсткості в нанометровому діапазоні для методів апроксимації поліномом 2-го степеня та методу середньої лінії похибка практично не змінюється і знаходяться в межах 50 ± 5 кут.сек. і 40 ± 10 кут.сек., відповідно, а для апроксимації поліномом 3-го степеня величина абсолютної похибки спочатку зростає від 50 кут.сек. до 110 кут.сек. для величини наношорсткості 3,5 нм, а потім спадає до 60 кут.сек.

2.3. Похибка для методу середньої лінії при зміні показників заломлення з 1,33 до 1,5 менша у 2,5 рази від методів апроксимації

поліномом для області характеристики відбиття з кутовим діапазоном 0,125 кут. град. та у майже 8,5 разів – для кутового діапазону 0,2 кут. град., що пов'язано безпосередньо з кількістю точок, що входять в область визначення мінімуму.

3. Удосконалено метод визначення резонансного кута, який на відміну від відомих, враховує вплив зміни інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття сенсора, що дало змогу підвищити точність. Порівняння вдосконаленого методу з методами апроксимації поліномами 2-го, 3-го степенів та середньої лінії показало наступне:

3.1. При збільшенні товщини діелектричного шару, при застосуванні методів середньої лінії та вдосконаленого, похибки зростають лінійно з різними швидкостями 1,8 кут.сек./нм та 0,2 кут.сек./нм, відповідно. При цьому для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 2 до 23 кут.сек. та у 9 разів менша, ніж для методу середньої лінії.

3.2. Зі збільшенням шорсткості в нанометровому діапазоні для вдосконаленого методу величина похибки знаходиться в межах від 1,25 до 5 кут.сек. та у 6,5 разів менша для мінімальної шорсткості 0,5 нм та у 20 разів менша для шорсткості 4 нм, ніж для методу середньої лінії.

4. Вперше запропоновано та експериментально підтверджено ефективність електронно-променевої обробки скляних, попередньо механічно полірованих, підкладинок сенсорів. Обробку поверхні виконували з двома оптимальними питомими потужностями для скла марки Ф1, а саме: 27,84 Вт/мм² та 36,62 Вт/мм². Після напилення золота на скляні підкладинки було встановлено, що поверхня металу стала більш однорідною, з меншою шорсткістю, оскільки висота нерівностей поверхні відносно базової лінії зменшилась з ± 18 нм до ± 5 нм, середньоквадратична шорсткість поверхні зменшилась втричі з 4,67 нм до 1,64 нм. Результатом запропонованої обробки підкладинок сенсора було підвищення чутливості по інтенсивності в 1,5 рази та розширення діапазону вимірювання резонансного кута на 0,34 град. внаслідок зменшення загасання плазмонів на неоднорідностях. Застосування розробленого методу визначення

резонансного кута для сенсорів з такими підкладками показало зменшення абсолютної похибки вимірювання резонансного кута до 0,58 кут. сек., що майже у 3 рази менше, ніж у випадку відсутності обробки.

5. Експериментально визначено залежність топології поверхні плівок політетрафторетилену від їх товщини в діапазоні 5...50 нм та встановлено, що найбільше зростання площі поверхні спостерігається для зразків з товщинами додаткового цього шару 30 та 40 нм. Визначено, що поверхня з додатковим шаром ПТФЕ товщиною 30 нм дозволяє збільшити гідрофобність поверхні у 2 рази для водного середовища. При вимірюванні характеристик відбиття для різних товщин ПТФЕ спостерігався зсув резонансного кута в сторону збільшення, що пов'язано зі зростанням ефективної діелектричної проникності на поверхні золота. Півширина характеристики відбиття зросла у 6 раз для товщини ПТФЕ 50 нм. Застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута для сенсорів з шаром ПТФЕ показало, що абсолютна похибка результату вимірювання була в 11 разів зменшена порівняно з методом середньої лінії та майже в 2 рази порівняно з методом апроксимації поліномом 3-го степеня.

6. Розроблено сенсор для аналізу газоподібних середовищ з додатковим шаром політетрафторетилену з оптимальною товщиною (30 нм), що забезпечує підсилення відгуку до насичених парів розчинників щонайменше у 2,8 рази, у порівнянні з аналогічним сенсором без додаткового шару. За результатами дослідження було встановлено, що відгук вдосконаленого сенсора на насичені пари ацетону був більшим, ніж на насичені пари метанолу, що може бути пов'язано як з різними розмірами та молярними масами молекул газів (58,08 г/моль для ацетону та 32,04 г/моль для метанолу), так із полярністю молекул. Підсилення відгуку узгоджується зі збільшенням площі поверхні чутливого елемента сенсора з коефіцієнтом кореляції 0,88.

7. Застосування вдосконаленого методу визначення резонансного кута при дослідженні взаємодії антиген-антитіло дозволило зменшити відносну похибку визначення товщини адсорбованого шару біоаналіту в 10 разів у порівнянні з

апроксимацією поліномом 2-го степеня, та в 1,5 раз порівняно з даними, отриманими з кінетики, розрахованою програмним забезпеченням приладу «Плазмон-6», оскільки вдосконалений метод менш чутливий до змін коефіцієнта поглинання світла чи адсорбції тонких поглинаючих шарів.

Доведено актами впровадження перспективи застосування вдосконаленого сенсора на основі ППР та розробленого методу визначення резонансного кута у промисловості, в науковій діяльності та в навчальному процесі. Результати досліджень використано на Державному підприємстві «Антонов», Казенному підприємстві спеціального приладобудування «Арсенал».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Н. А. Дружина, и А. Ю. Моисеев, "Хемиллюминесцентные методы в биохимических исследованиях", *Український біохімічний журнал*, т. 77, № 2, с. 58-65, 2005.
2. Р. В. Каттралл. *Химические сенсоры*. М.: Научный мир, 2000.
3. N. M. M. Pires, T. Dong , U. Hanke, and N. Hoivik, "Recent developments in Optical detection technologies in Lab-on-a-Chip devices for biosensing applications", *Sensors*, vol.14, no.8, pp. 15458-15479, 2014. doi:10.3390/s140815458.
4. Л. Новотный, и Б. Хехт, *Основы нанооптики*, под ред. В. В. Самарцева, пер. с англ. А. А. Коновко, и О. А. Шутовой, М. : Физматлит, 2009.
5. А. Sommerfeld, "Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen an einem zylindrischen Leiter". *Ann. Phys. Chem.*, vol. 67, pp. 233-290, 1899.
6. А.М. Прохоров и др. *Физическая энциклопедия*. М.: Большая Российская энциклопедия. Т.3. 1992.
7. R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films", *Physical Review*, vol. 106, no. 5, pp. 874-881, 1957.
8. И. Д. Войтович, *Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения*. Київ, Україна: Сталь, 2011.
9. Е.Ю. Перлин, Т.А. Варганян, и А.В. Федоров, *Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов*. Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2008.
10. Г.В. Дорожинський, В.П. Маслов, та Ю.В. Ушенін. *Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу*. Київ: НТУУ «КПІ» видавництво «Політехніка», 2016.
11. S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, U. S. A: Springer, 2007.
12. E. Kretschmann, and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light", *Naturforschung*, vol.123, pp. 2135-2136, 1968.

13. P.V. Lambeck, "Integrated opto-chemical sensors", *Sensors and Actuators, B*, vol.8, pp.103-106, 1992.
14. R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, and E. Brynda, "Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance", *Sensors and Actuators, B*, vol.74, pp.106-111, 2001.
15. Ch. Stamm, R. Dangel, and W. Lukosz, "Biosensing with integrated-optical difference interferometer: dual-wavelength operation", *Optics Communications*, vol.153, pp.347-359, 1988.
16. R.C. Jorgenson, and S.S. Yee, "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance", *Sensors and Actuators, B*, vol.12, pp.213-220, 1993.
17. И.Д. Войтович, Т.С. Лебедева, П.Б. Шпилевой и др., "Оптические биосенсоры на многослойных тонкопленочных структурах", *Электроника и связь*, № 2, с. 174 – 179, 2010.
18. U. Jönsson et al., "Real-time biospecific interaction analysis using surface plasmon resonance and a sensor chip technology", *Biotechniques*, vol.11, no.5, pp.620-627, 1991.
19. R. G. Woodbury et al., "Construction of biosensors using a gold-binding polypeptide and a miniature integrated surface plasmon resonance sensor", *Biosensors and Bioelectronics*, vol.13, no.10, pp.1117-1126, 1998, doi: 10.1016/s0956-5663(98)00060-8.
20. J. Homola, "On the sensitivity of surface plasmon resonance sensors with spectral interrogation", *Sensors and Actuators, B*, vol.41, pp. 207-211, 1997.
21. H.P. Ho, S.Y. Wu, M. Yang, and A.C. Cheung, "Application of white light-emitting diode to surface plasmon resonance sensors", *Sensors and Actuators, B*, vol.80, no. 2, pp. 89-94, 2001.
22. P.I. Nikitin, A.A. Beloglazov, M.V. Valeiko, J.A. Creighton, and J.D. Wright, "Silicon-based surface plasmon resonance combined with surface-enhanced Raman scattering for chemical sensing", *Review of Scientific Instruments*, vol.68, pp. 2254-2257, 1997.

23. М.Н. Либенсон, "Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона", *Соросовский образовательный журнал*, №10, с. 92-98, 1996.
24. Р. В. Христосенко, Е. В. Костюкевич, Ю. В. Ушенин, и А. В. Самойлов, "Улучшение эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса за счет оптической части сенсорных приборов типа "Плазмон", *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, №50, с. 117-124, 2015.
25. И.Н. Кобзева, "Оптические сенсоры для биосенсорных диагностических систем на основе поверхностно-плазмонного резонанса", *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*, №4, с. 53-57, 2009.
26. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sensors and Actuators B*, vol.54, no. 1–2, pp. 3-15, 1999.
27. E. Kretschmann, "Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächen plasmaschwingungen", *Zeitschrift für Physik*, vol.241, pp.313-324, 1971.
28. H.E. de Bruijn, R.P.H. Kooyman, and J. Greve, "Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations", *Applied Optics*, vol.31, no.4, pp.440-442, 1992.
29. D. Lakayan, J. Tuppurainen, M. Albers, M. J. van Lint, D. J. van Iperen, J.J.A. Weda, J. Kuncova-Kallio, G. W. Somsen, and J. Kool, "Angular scanning and variable wavelength surface plasmon resonance allowing free sensor surface selection for optimum material- and bio-sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 259, pp. 972-979, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.12.131.
30. Z. Salamon, H.A. Macleod, and G. Tollin, "Surface plasmon resonance spectroscopy as a tool for investigating the biochemical and biophysical properties of membrane protein systems. II: Applications to biological systems", *Biochimica et biophysica acta*, №1331, pp. 131-152, 1997.
31. С.О. Костюкевич, К.В. Костюкевич, Р.В. Христосенко, А.А. Коптюх, Н.Л. Москаленко, В.О. Лисюк, та В.І. Погода, "Сенсор поверхневого

плазмонного резонансу з чутливим елементом на полімерній основі", *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, №51, с. 143-149, 2016.

32. L.-H. Guo, J.S. Facci, G. McLendon, and R. Mosher, "Effect of gold topography and surface pretreatment on the self-assembly of alkanethiol monolayers", *Langmuir*, vol. 10, pp. 4588-4593, 1994.

33. Р.Э. Тун. *Структура тонких пленок. Физика тонких пленок*, т. 1, М.: Мир, 1967.

34. P. Herrasti, P. Ocon, L. Vazquez, R. C. Salvarezza, J.M. Vara, and A.J. Arvia, "Scanning-tunneling-microscopy study on the growth mode of vapor-deposited gold films", *Physical Review A*, vol.45, pp. 7440-7447, 1992.

35. M.J. Verkerk, and I.J.M.M. Raaijmakers, "Topographic characterization of vacuum-deposited films by optical methods", *Thin Solid Films*, vol. 124, pp. 271-275, 1985.

36. K.P. Vijayakumar, and C. Purushothaman, "Effect of annealing on the reflectivity of silver films", *Thin Solid Films*, vol. 82, pp. 225-227, 1981.

37. S.A. Kovalenko, "Optical properties of thin metal films", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol.2, no.3, pp. 13-20, 1999.

38. F. Parmigiani, M. Scagliotti, G. Samoggia, and G. P. Ferraris, "Influence of the growth conditions on the optical properties of thin gold films", *Thin Solid Films*, vol.125, pp. 229-234, 1985.

39. С. Грег, и К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 1984.

40. Д. Л. Миллс. *Поверхностные поляритоны*, под ред. В.М. Аграновича. М.: Наука, 1985.

41. A.J. Braundmeier, and E.T. Arakawa, "Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption", *Journal Physics Chemistry Solids*, vol. 35, pp. 517-520, 1974.

42. W.H. Weber, "Modulated surface-plasmon resonance for in situ metal-film surface studies", *Physical Review Letters*, vol. 39, pp. 153-156, 1977.

43. G. Dorozinsky, T. Doroshenko, and V. Maslov, "Influence of technological factors on sensitivity of analytical devices based on surface plasmon resonance", *Journal of Sensor Technology*, vol. 5, pp. 54-61, 2015.
44. В. П. Маслов. *Фізико-технологічні проблеми з'єднання прецизійних деталей оптико-електронних приладів*: моногр. К.: НТУУ «КПІ», 2012.
45. I. Yatsenko, V. Antonyuk, V. Vashchenko, O. Kyrychenko, and O. Tishchenko, "Regularities of Influence of Electron-beam Technology Modes on the Performance Characteristics of Optical Elements", *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 11, no. 2, pp. 02014 (7cc), 2019, doi: 10.21272/jnep.11(2).02014.
46. I. Yatsenko, "Influence regularities of external thermal actions on the surface of optical fairings in IR-devices under the conditions of their applications", *Scientific Letters of Academic Society of Michal Baludansky*, vol. 7, pp. 84-90, 2019.
47. В.А. Ващенко, І.В. Яценко, Ю.Г. Лега та О.В. Кириченко, *Основи електронної обробки виробів з оптичних матеріалів*. Київ: Наукова думка, 2011.
48. I. Yatsenko, O. Kyrychenko, V. Vashchenko, O. Dibrova, and V. Melnyk,. "Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments", *Int. Sci. J. "Industry 4.0"*, vol. 2, pp.78-81, 2019.
49. Р. Аззам, и Н. Башара, *Эллисометрия и поляризованный свет*. М.: Мир, 1981.
50. Ю.М. Ширшов, А.В. Самойлов, С.А. Зиньо, и Е.Р. Суровцева, "Детектор поверхностного плазмонного резонансу", МПК G01N21/55, G01N33/553, G01N33/543, Май 15, 2002.
51. V.A. Dan'ko et al. "Nanopatterning of Au chips for SPR refractometer using interference lithography and chalcogenide photoresist", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol.18, no. 4, pp.438-442, 2015.
52. I. Indutnyi, Y. Ushenin, D. Hegemann et al., "Enhancing Surface Plasmon Resonance Detection Using Nanostructured Au Chips", *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, p. 535, 2016.

53. I.Z. Indutnyi, Yu.V. Ushenin, D. Hegemann et al., "Enhancing sensitivity of SPR sensors using nanostructured Au chips coated with functional plasma polymer nanofilms", *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, vol. 20, pp. 362-368, 2017.
54. N.A. Janunts, Sh.A. Markarian, and Kh.V. Nekarayan, "A chemo-optical sensor based on coupling of surface plasmon modes", *Sensors and Actuators, A*, vol.89, pp.205-209, 2001.
55. T. Urashi, and T. Arakawa, "Detection of lower hydrocarbons by means of surface plasmon resonance", *Sensors and Actuators, B*, vol.76, pp.32-35, 2001.
56. J. Homola, "Present and future of surface plasmon resonance biosensors", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol.377, pp. 528-539, 2003.
57. K.N. Shushama, M.M. Rana, R. Inum, et al., Sensitivity enhancement of graphene coated surface plasmon resonance biosensor, *Optical and Quantum Electronics*, vol. 49, pp. 381, 2017.
58. Г.В. Дорожинська, Г. В. Дорожинський, О. М. Ляпін, та В. П.Маслов, "Стан та проблеми розробки чутливих елементів приладів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу", *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*, № 52, с. 37-49, 2017.
59. D. Tanaka, S. Shinohara, E. Usukura, P.Wang, K. Okamoto, and K. Tamada, "High-sensitivity surface plasmon resonance sensors utilizing high-refractive-index silver nanoparticle sheet", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.53, pp. 01AF01-01AF07, 2014.
60. K. V. Kostyukevych, R. V. Khristosenko, Yu. M. Shirshov, et al., "Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol. 14, no.3, pp. 313–320, 2011.
61. P. Slepicka, I. Michaljanicová, and V. Ivorcík, "Controlled biopolymer roughness induced by plasma and excimer laser treatment", *Express polymer letters*, vol.7, no. 11, pp.950-958, 2013.

62. S. Fouad, Naseer Sabri, Z.A.Z. Jamal, and P. Poopalan, "Enhanced Sensitivity of Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Bilayers of Silver-Barium Titanate, *Journal of nano- and electronic physics*, vol. 8, no 4, pp. 04085, 2016.
63. К. П. Гриценко, "Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение", *Рос. хим. ж.*, т. LII, № 3, с. 112-123, 2008.
64. J. T. Hastings, J. Guo, P. D. Keathley, P. B. Kumaresh, Y. Wei, S. Law, and L. G. Bachas, "Optimal self-referenced sensing using long- and short- range surface plasmons", *Optics Express*, vol. 15, no. 26, pp. 17661-17672, 2007.
65. M. Mitsushio, A. Nagaura, T. Yoshidome, and M. Higo, "Molecular selectivity development of Teflon® AF1600-coated gold-deposited surface plasmon resonance-based glass rod sensor", *Progress in Organic Coatings*, vol.79, pp. 62–67, 2015.
66. K. Kurihara, K. Nakamura, and K. Suzuki, "Asymmetric SPR sensor response curve-fitting equation for the accurate determination of SPR resonance angle", *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol.86, pp.49-57, 2002.
67. A. D'Amico, and C. Di Natale, "A contribution on some basic definitions of sensors properties", *IEEE Sens. J.*, vol.1, pp. 183– 190, 2001. DOI: 10.1109/JSEN.2001.954831.
68. JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition.
69. М. Микийчук, П. Столярчук і Т. Бубела, "Основні завдання та ознаки метрологічного забезпечення якості продукції", *Вимірювальна техніка та метрологія*, вип. 74, с. 92-98, 2013.
70. В. П. Бабак, В. С. Єременко, Ю. В. Куц, М. В. Мислович і Л. М. Щербак. *Моделі та міри у вимірюваннях*: монографія, Київ : Наукова думка, 2019.

71. О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук і Є. Т. Володарський. *Основи теорії невизначеності вимірювань*, Вінниця : ВНТУ, 2015.
72. Ю. М. Ширшов, А. В. Самойлов, Р. В. Христосенко и др., "Анализ и численное моделирование ППР-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума", *Реєстрація, зберігання і обробка даних*, №6(3), с. 3-18, 2004.
73. Ю. М. Ширшов, Г. В. Бекетов, С. А. Зыньо и др., "Определение оптических констант тонких пленок на поверхности золота из ППР-зависимостей: детальный анализ целевой функции вблизи минимума", *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, № 42, с. 56–64, 2007.
74. Yu.V. Ushenin, V.P. Maslov, G.V. Dorozinsky, T.A. Turu, and N.V. Kachur, "Application of temperature sensors for improving the device based on the phenomenon of surface plasmon", *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, vol.13, no. 1, pp. 33-40, 2016.
75. J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer, Berlin, 2006.
76. A.N. Palagushkin, S.A. Prokopenko, and A.P. Sergeev, "Plasmonic holographic nanostructures", *Optical Memory and Neural Networks*, vol.18, no.3, pp.156-163, 2009.
77. Reichert 2 SPR - the best 2-channel SPR value you can buy [Online]. Available: <https://www.reichertspr.com/products/surface-plasmon-resonance-systems/reichert-2spr>. Accessed on: October 30, 2017.
78. Ю.В. Ушенін, А.В. Самойлов, и Р.В. Христосенко, "Увеличение чувствительности сенсоров изменения показателя преломления среды на основе поверхностного плазмонного резонанса", *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, №1-2(90), с. 12-14, 2011.
79. P. Boltovets, and B. Snopok, "Measurement uncertainty in analytical studies based on surface plasmon resonance", *Talanta*, vol. 80, no.2, pp. 466-472, 2009.

80. T.M. Chinowsky, L.S. Jung, and S.S. Yee, "Optimal linear data analysis for surface plasmon resonance biosensors", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol.54, pp. 89–97, 1999.
81. Z. Wang, J. Diamond, R. Hou, K. Wang, L. Song, Y. Su, Z. Zheng, and J. Zhu, "An accurate and precise polynomial model of angular interrogation surface plasmon resonance data", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.151, no. 2, pp. 309-319, 2011.
82. K. Kukanskis, J. Elkind, J. Melendez, T. Murphy, and G. Miller, "Detection of DNA hybridization using the TISPR-1 surface plasmon resonance biosensor", *Anal. Biochem.*, vol.274, pp. 7–17, 1999.
83. G.G. Nenninger, M. Piliarik, and J. Homola, "Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 2038–2046, 2002.
84. C. Thirstrup, and W. Zong, "Data analysis for surface plasmon resonance sensors using dynamic baseline algorithm", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 106, pp. 796–802, 2005.
85. S. Zhan, X. Wang, and Y. Liu, "Fast centroid algorithm for determining the surface plasmon resonance angle using the fixed-boundary method", *Measurement Science and Technology*, vol.22, no. 2, p. 025201, 2011.
86. L. C. Oliveira et al. *Surface Plasmon Resonance Sensors*. Springer Series in Surface Sciences, 2019.
87. ISO/TS 80004-12:2016(en) Nanotechnologies — Vocabulary — Part 12: Quantum phenomena in nanotechnology.
88. L. Mocan, I. Ilie, C. Matea, F. Tabaran, E. Kalman, C. Iancu, and T. Mocan, "Surface plasmon resonance-induced photoactivation of gold nanoparticles as bactericidal agents against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*", *International Journal of Nanomedicine*, vol.9, pp. 1453-1461, 2014.
89. S.-H. Hsu, Y.-Y. Lin, S.-H. Lu, I-F. Tsai, Y.-T. Lu, and H.-T. Ho, "Mycobacterium tuberculosis DNA Detection Using Surface Plasmon Resonance Modulated by Telecommunication Wavelength", *Sensors*, vol.14, pp. 458-467, 2014.

90. Р.В. Христосенко, Н.В. Нестерова, Е.В. Костюкевич, С.Д. Загородняя, Г.В. Баранова, А.В. Головань, Ю.В. Ушенин, А.В. Самойлов, и С.А. Костюкевич, «Имуносенсор на основе поверхностного плазмонного резонанса для определения антител против вируса Эпштейна-Барр», *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, № 46, с. 92-99, 2011.
91. H. Bai, R. Wang, B. Hargis, H. Lu, and Y. Li, "A SPR Aptasensor for Detection of Avian Influenza Virus H5N1", *Sensors*, vol.12, pp. 12506-12518, 2012.
92. N.S. Heo, S. Zheng, M.H. Yang et al., "Label-Free Electrochemical Diagnosis of Viral Antigens with Genetically Engineered Fusion Protein", *Sensors*, vol.12, pp. 10197-10108, 2012, doi:10.3390/s120810097.
93. T. Christopeit, K. Overbo, U.H. Danielson, and I. W. Nilsen, "Efficient Screening of Marine Extracts for Protease Inhibitors by Combining FRET Based Activity Assays and Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Based Binding Assays", *Marine Drugs*, vol.11, pp. 4279-4293, 2013.
94. J. Claussen, "Nanoparticle biosensor for noninvasive glucose sensing", *SPIE Newsroom*, pp.1-2, 2013.
95. N. Houngkamhang, A. Vongsakulyanon, P. Peungthum et al., "ABO Blood-Typing Using an Antibody Array Technique Based on Surface Plasmon Resonance Imaging", *Sensors*, vol.13, pp. 11913-11922, 2013, doi:10.3390/s130911913.
96. Н. Гридина, В. Маслов, и Ю. Ушенин. *Опухоль-ассоциированное воспаление и глиомы головного мозга*. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2013.
97. Є.Ф. Венгер, В.П. Маслов, Ю.В. Ушенин, А.В. Самойлов, Ю.С. Громовой, Г.В. Дорожинський, З.С. Клестова, М.В. Бабкін, та О.В. Годовський, "Спосіб діагностики лейкозу великої рогатої худоби", Патент України на винахід № 111270 від 11.04.2016.
98. Є.Ф. Венгер, В.П. Маслов, Ю.В. Ушенин, С.В. Кравченко, Г.В. Дорожинський, А.М. Головка, З.С. Клестова, О.Ф. Блоцька, та А.Ю. Ющенко, "Спосіб виготовлення чутливого елемента імуносенсора на основі явища

поверхневого плазмонного резонансу для діагностики лейкозу великої рогатої худоби", Патент України на винахід № 120806 від 10.02.2020.

99. G. Dharmalingam, N.A. Joy, B. Grisafe, and M.A. Carpenter, "Plasmonics-based detection of H₂ and CO: discrimination between reducing gases facilitated by material control", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, pp. 712-721, 2012.

100. N. Cennamo, G. Alberti, M. Pesavento et al., "A Simple Small Size and Low Cost Sensor Based on Surface Plasmon Resonance for Selective Detection of Fe(III)", *Sensors*, vol.14, pp. 4657-4671, 2014, doi:10.3390/s140304657.

101. G. Sener, E. Ozgur, E. Yilmaz et al., "Preparation of Ion Imprinted SPR Sensor for Real-Time Detection of Silver(I) Ion from Aqueous Solution", in *Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2012)*, 2012, pp.1-2.

102. Y. Wang, M. Huang, X. Guan, Z. Cao et al., "Determination of trace chromium (VI) using a hollow-core metal-cladding optical waveguide sensor", *OSA Optics Express*, vol.21, no. 23, pp. 31130-31136, 2013.

103. M. Minunni, and M. Mascini, "Detection of pesticide in drinking water using real-time biospecific interaction analysis", *Analytical Letters*, vol.26, pp.1441-1460, 1993.

104. C. Mouvet, R.D. Harris, C. Maciag et al., "Determination of simazine in water samples by waveguide surface plasmon resonance", *Analytica Chimica Acta*, vol.338, pp. 109-117, 1997.

105. C. Pirvu, and C.C. Manole, "Electrochemical surface plasmon resonance for in situ investigation of antifouling effect of ultra thin hybrid polypyrrole/PSS films", *Electrochimica Acta*, vol.89, pp. 63-71, 2013.

106. M. Heurich, Z. Altintas, and I.E. Tothill, "Computational Design of Peptide Ligands for Ochratoxin A", *Toxins*, vol.5, pp. 1202-1218, 2013, doi:10.3390/toxins5061202.

107. R. Yutabe, T. Onodera, and K. Toko, "Fabrication of an SPR Sensor Surface with Antifouling Properties for Highly Sensitive Detection of 2,4,6-

Trinitrotoluene Using Surface-Initiated Atom Transfer Polymerization", *Sensors*, vol.13, pp. 9294-9304, 2013.

108. B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing", *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 299-304, 1983.

109. A.I. Liptuga, G. V. Dorozinsky, V.I. Gordienko, V.P. Maslov, and V.V. Pidgorny, "Diagnostics of motor oil quality by using the device based on surface plasmon resonance phenomenon", *Scholars Journal of Engineering and Technology*, vol.3, pp. 372–374, 2015.

110. А.С. Гишваров. *Эксплуатационная надежность топливных системвоздушных судов*. Уфа: УГАТУ, 2008.

111. А.В. Яковлева, С.В. Бойченко, и О.А. Вовк, "Влияние качества авиационных топлив на безопасность полета и окружающую среду", *Наука та інновації*, т. 9, № 4, с. 25-30, 2013.

112. R. Bail, A. Patel, H. Yang, C.M. Rogers, F.R.A.J. Rose, J.I. Segal, and S.M. Ratchev, "The effect of a type I photoinitiator on cure kinetics and cell toxicity in projection-microlithography", *Procedia-Soc. Behav. Sci.*, vol. 5, pp. 222–225, 2013.

113. R. Pandey. "Photopolymers in 3D printing applications", Degree Thesis Plastics Technology, Arcada University of Applied Sciences, 2014.

114. N. Mohd Fuad, M. Carve, J. Kaslin and D. Wlodkowic, "Characterization of 3D-Printed Moulds for Soft Lithography of Millifluidic Devices", *Micromachines*, vol. 9, p. 116, 2018, doi: 10.3390/mi9030116.

115. A. A. Kolomenskii, P. D. Gershon, and H. A. Schuessler, "Surface-plasmon resonance spectrometry and characterization of absorbing liquids," *Appl. Opt.*, vol. 39, pp. 3314–3320, 2000.

116. H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, 1988.

117. М. Дорожовець, *Опрацювання результатів вимірювань: Навч. посібник*. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2007.

118. H.V. Dorozinska, T.A. Turu, O.M. Markina, G.V. Dorozinsky and V.P. Maslov, "Influence of Temperature on the Measuring Accuracy of Devices Based on Surface Plasmon Resonance Phenomenon", *Modern Instrumentation*, vol. 7, pp.1-10, 2018.
119. S. K. Özdemir and G. Turhan-Sayan, "Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor", *Journal of light wave technology*, vol. 21, no.3. pp. 805-815, 2003.
120. Ю.В. Байбородин. *Основы лазерной техники. Учебное пособие.* Киев: Вища школа, 1988.
121. Г. В. Бекетов, О. С. Климов, І. Є. Матяш та ін. *Фізичні основи поляриметрії високої інформативної здатності: монографія; під.ред. Б. К. Сердеги.* К.: НТУУ «КПІ», 2013.
122. R. M. A. Azzam, and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light.* North-Holland Publishing Company, 1977.
123. V. I. Chegel, "Experimental investigations and computer modelling of the photochemical processes in Ag-As₂S₃ structures using surface plasmon resonance spectroscopy", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 4, no. 4, pp. 301-306, 2001.
124. Г. В. Дорожинська, В. П. Маслов, та М. О. Маркін, *Інформаційні, інтелектуальні та нанотехнології: лабораторний практикум.* Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019.
125. H.V. Dorozinska, V.P. Maslov, Yu.V. Ushenin, G.V. Dorozinsky, and A.A. Kudryavtsev, "New method for determining the angular position of the light reflection intensity minimum observed in surface plasmon resonance", *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, vol. 3, no. 3, pp. 1514-1518, 2017.
126. Г. В. Дорожинський, "Аналіз основних похибок вимірювань показника заломлення аналіту приладом "Плазмон-6", *East European Scientific Journal*, vol.2, pp. 65-72, 2015.

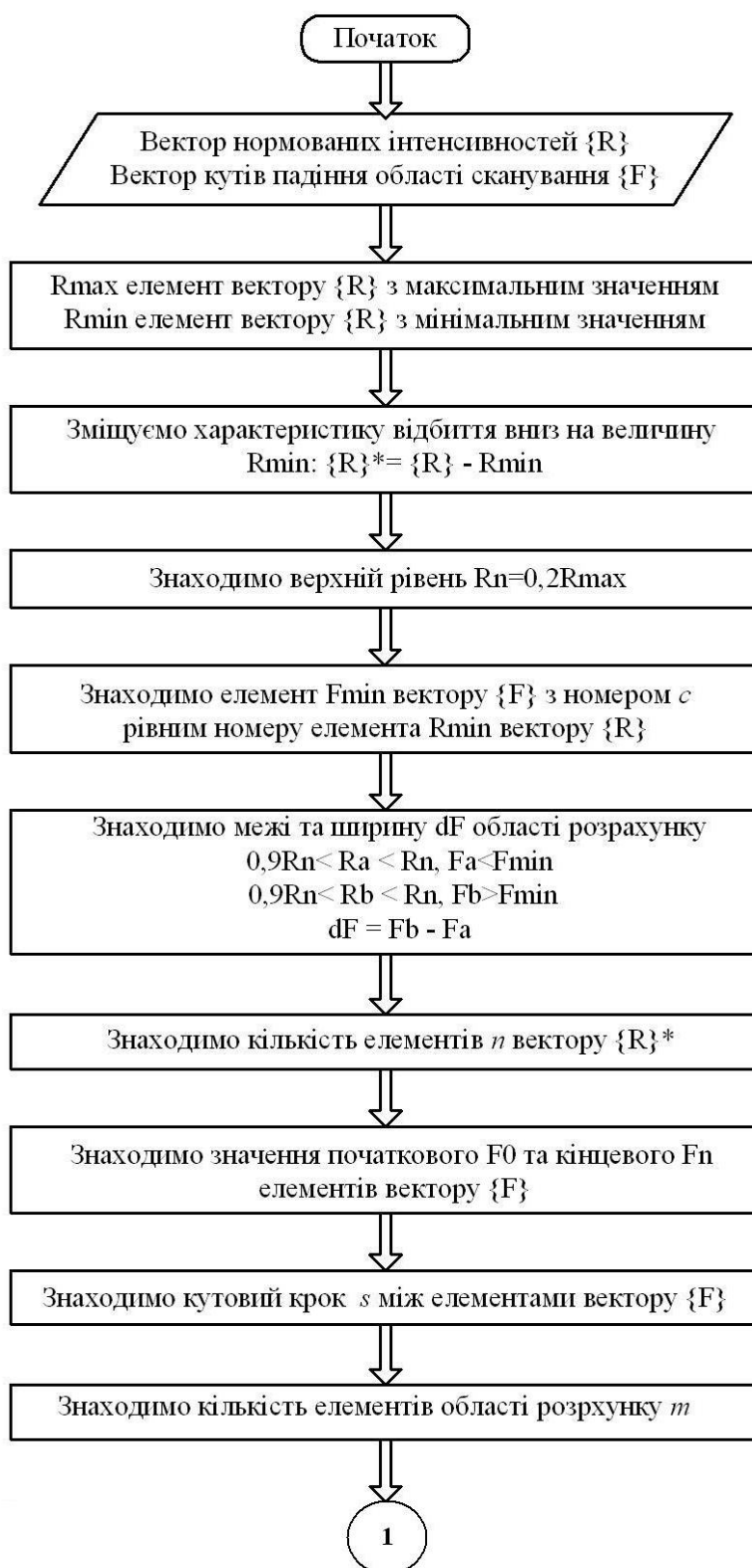
127. В.И. Киреев, *Сглаживание экспериментальных данных интегро-дифференциальными параболическими сплайнами и методом наименьших квадратов*, Москва: "Горная книга", 2009.
128. И. Н. Бронштейн, и К. А. Семендяев, *Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов*. Москва : Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1981.
129. Ye. F. Venger, S.A. Zynio, Ye.P. Matsas, A.V. Samoylov, Yu.V. Ushenin et al., "Spectrometer of surface plasmon resonance "Plasmon-6", in Abstracts of reports of the scientific-practical conference SENSOR-2007, 2007, p. 111.
130. Г. В. Дорожинська, "Аналіз методів визначення мінімуму характеристики відбиття під час поверхневого плазмонного резонансу", *Наукові праці Вінницького національного технічного університету*, № 1, с. 1-7, 2010.
131. Г.В. Дорожинська, В.П. Маслов, та Г.В. Дорожинський, "Новий метод для визначення кутового положення мінімуму інтенсивності відбитого світла при поверхневому плазмонному резонансі", на Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання –2018", Київ, 2018, с. 85-86.
132. E. Fontana and R. H. Pantell, "Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 3164–3182, 1988.
133. E. Kretschmann, "Decay of non radiative surface plasmons into light on rough silver films. Comparison of experimental and theoretical results," *Opt. Commun.*, vol. 6, pp. 185–187, 1972.
134. A. A. Maradudin and D. L. Mills, "Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness," *Phys. Rev. B*, vol. 11, pp. 1392–1415, 1975.
135. R. Gavrilă, A. Dinescu and D. Mardare, "A power spectral density study of thin films morphology based on AFM profiling", *Rom. J. Inf. Sci. Technol*, vol. 10, no. 3, pp. 291–300, 2007.

136. Г.В. Дорожинський, "Оцінка впливу основних конструкторсько-технологічних чинників на чутливість приладу на основі явища поверхневого плазмонного резонансу", *Вісник Нац. техн. ун-ту "Харківський політехнічний інститут"*, № 52, с.104-108, 2015.
137. В. А. Snopok, E. V. Kostyukevich, S. I. Lysenko et al., "Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol.4, no. 1, pp. 56-69, 2001.
138. Призми [Електронний ресурс]. Доступно: [http://http://ipz.com.ua](http://ipz.com.ua).
139. Р. Е. Ciddor, "Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared", *Applied Optics*, vol. 35, no. 9, pp. 1566-1573, 1996.
140. А.А. Суслов и С.А. Чижик, "Сканирующие зондовые микроскопы (обзор)", *Материалы, технологии, инструменты*, № 3, с. 79-89, 1997.
141. А. С. Ахматов, И. П. Болотич, и Р. Д. Овчерова, "Исследование методом эллипсометрии оптического контакта прозрачных диэлектриков", *ОМП*, № 8, с. 9-10, 1975.
142. А. Гудыменко, С. Кривой, Г. Станчу, В. Кладько, Н. Сафрюк, и Н. Слободян, "Исследование плазмонных плёночных наноструктур золота методами рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии", *Металлофизика и новейшие технологии*, т. 37, № 9, с. 1215–1223, 2015.
143. V.A. Vashchenko, I.V. Yatsenko, Yu.I. Kovalenko, V.P. Kladko, O.Yo. Gudymenko, P.M. Lytvyn, A.A. Korchovyi, S.V. Mamykin, O.S. Kondratenko, V.P. Maslov, and H.V. Dorozinska, "Effect of electron-beam treatment of sensor glass substrates for SPR devices on their metrological characteristics", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol.22, no. 4, pp.444-451, 2019.
144. Bentor, Yinon. Chemical Element.com - Gold. [Online]. Available: <http://www.chemicalelements.com/elements/au.html>.
145. В. Одарич, Л. Поперенко, Я. Стельмах, І. Юргелевич, та А. Лопатинський, "Оптичні властивості плівок оксиду титана", *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Фізика*, № 10/11, с. 63-65, 2010.

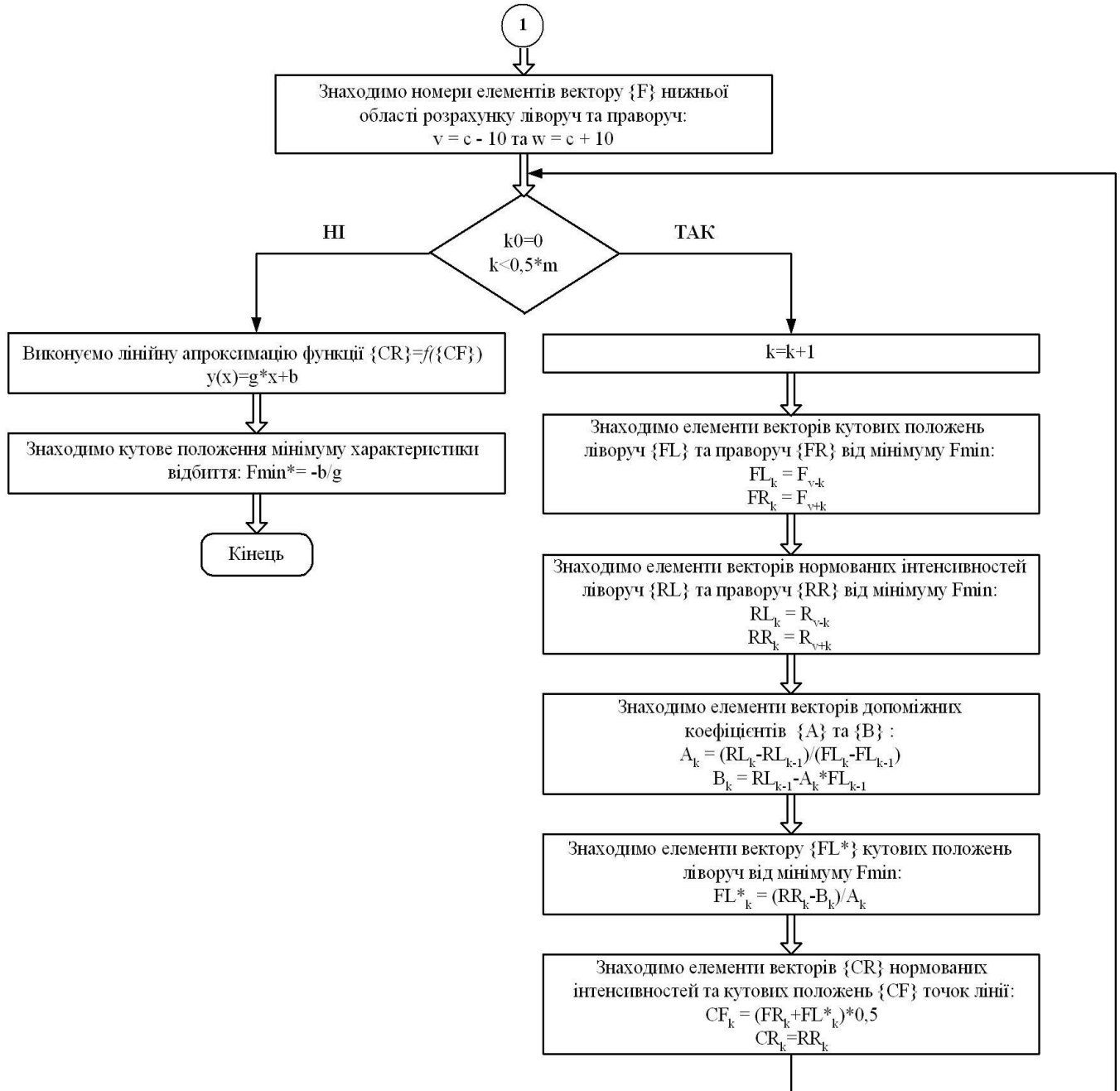
146. Л. В. Поперенко, В.С. Стащук, І. А. Шайкевич, та В. А. Одарич, *Діагностика поверхні поляризованим світлом*. Київ: ВПЦ "Київ. ун-т", 2007.
147. A. Shalabney, and I. Abdulhalim, "Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors", *Laser & Photonics Reviews*, vol.5, no. 4, pp. 571-606. 2011, doi: 10.1002/lpor.201000009.
148. Ю.В. Коломзаров, "Создание вакуумной установки для нанесения органических и органо-неорганических многокомпонентных нанопленок", *Известия СПбГТИ*, № 10 (36), 2011.
149. Y. Luan, D. Li, Y. Wang, X. Liu, J. L. Brash, and H. Chen, "125 I-Radiolabeling, Surface Plasmon Resonance, and Quartz Crystal Microbalance with Dissipation: Three Tools to Compare Protein Adsorption on Surfaces of Different Wettability", *Langmuir*, vol. 30, no. 4, p.p. 1029–1035, 2014.
150. Г.В. Дорожинська, Г.В. Дорожинський, Ю.В. Коломзаров, К.П. Гриценко, Ю.В. Ушенін, і В. П. Маслов, "Прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ", Патент України № 126835 від 10.07.2018.
151. В.П. Маслов, Г.В. Дорожинська, П.М. Литвин, Ю.В. Коломзаров, Ю.В. Ушенін, Т.П. Дорошенко, та Г.В. Дорожинський, "Особливості застосування додаткового наночастиці політетрафторетилену у сенсорах на основі явища поверхневого плазмонного резонансу", *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, № 54, pp. 88-95, 2019.
152. Г.В. Дорожинська, Г.В. Дорожинський, В.П.Маслов. "Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів", Патент України №142356 від 25.05.2020.
153. Б.М. Ярчук та ін. *Лейкоз великої рогатої худоби*. Київ: Бібліотека ветеринарної медицини, 2000.
154. Z. Klestova, A. Yushchenko, and Yu. Dremuch et al., "Diagnostics of cattle leucosis by using a biosensor based on surface plasmon resonance phenomenon", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, vol.22, no. 1, pp.111-118, 2019.

155. O.V. Andrieiev, V.B. Lupkin, M.N. Zhurybeda, V.P. Maslov, V.J. Larin, V.O. Morozhenko, G.V. Dorozinsky, N.V. Kachur, H.V. Dorozinska, and A.V. Turovska, "Studying optical characteristics of aviation fuels samples stored under various conditions", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol.23, no.2, pp. 214-219, 2020.
156. В.П. Маслов, Г.В. Дорожинський, А.В. Самойлов, Н.В. Качур, та Г.В. Дорожинська, "Спосіб контролю "старіння" моторної оливи", Патент України № 118597 від 10.08.2017.
157. Г.В. Дорожинська, Г.В. Дорожинський, О.Л. Кукла, А.В. Мамикін, та В.П. Маслов, "Спосіб визначення типу моторної оливи", Патент України №137482 від 25.10.2019.
158. А. В. Мамыкин, А. Л. Кукла, Л. М. Матвиенко, А. В. Дорожинская, В. П. Маслов, и Г. В. Дорожинский, "Высокоинформативный комплексный метод определение типа моторного масла", *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, №3-4, с.36-44, 2019.
159. Г.В. Дорожинський, Г. В. Дорожинська, та В. П. Маслов, "Застосування явища поверхневого плазмонного резонансу для контролю процесу полімеризації оптичних клеїв", *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*, т. 35, № 1, с.65-72, 2018.
160. V.M. Granchak, V.G. Sysyuk, H.V. Dorozinska, V.P. Maslov, G.V. Dorozinsky, O.O. Kudryavtsev and N.V. Kachur, Studying the polymerization efficiency of photosensitive compositions by using the surface plasmon resonance method, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 23 (4), pp. 393-399, 2020.

Додаток А. Алгоритм вдосконаленого методу визначення резонансного кута



Додаток А. Алгоритм вдосконаленого методу визначення резонансного кута (продовження)



Додаток Б. Акт впровадження від КП СПБ «Арсенал»



ДЕРЖАВНЕ КОСМІЧНЕ АГЕНТСТВО УКРАЇНИ
КАЗЕННЕ ПІДПРИЄМСТВО
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЛАДОБУДУВАННЯ «АРСЕНАЛ»
КП СПБ «АРСЕНАЛ»

вул. Московська, 8, м. Київ, Україна, 01010, тел./факс (044) 288-94-29, тел. 253-00-62
E-mail: info@arsenalcdb.com.ua
Код ЄДРПОУ 14307357

18.08.2020 № 1422/70-12/5 на № _____ від _____

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дорожинської Ганни Василівни

За результатами науково-дослідної роботи «Дослідження та перспективи застосування методу на основі явища поверхневого плазмонного резонансу в оптичному приладобудуванні», виконаної по договору про науково-технічну співпрацю Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України та Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал», доведено універсальність та багатофункціональність сенсору на основі ППР для вимірювання оптичних характеристик рідких та газоподібних середовищ. Аспірантка Дорожинська Г. В. провела дослідження вдосконаленим нею сенсором та розробленим новим методом обробки результатів в цій роботі і встановила можливість контролю ступеня очищення етанолу та дистильованої води для потреб оптичного виробництва.

Фахівці Казенного підприємства спеціального приладобудування «Арсенал» вважають напрям дисертаційної роботи Дорожинської Г. В. «Вдосконалений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювання» актуальним для прецизійного оптичного виробництва.

Головний технолог з оптики,
Лауреат державної премії України
в області науки та техніки,
академік АІН України



В. П. Сობоль

Додаток В. Акт впровадження від ДП «Антонов»



АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дорожинської Ганни Василівни

Результати дисертаційної роботи Дорожинської Г. В. «Вдосконалений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювання» є важливими для дослідження наявності та концентрації домішок рідких та газоподібних середовищ, що є актуальним для високотехнологічних сучасних підприємств.

Розроблений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювань дозволив дослідити якість зразків авіаційних палив, наданих ДП «Антонов», та виявити зміни у їхньому складі після зберігання та використання в умовах авіаційного підприємства.

Крім того результати дисертаційної роботи Дорожинської Г. В. щодо контролю якості клейових композицій за допомогою сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу дозволяють розробляти нові й перспективні композиції на основі вугле- та склопластиків авіаційного призначення.

ДП «Антонов» зацікавлено в практичному застосуванні результатів дисертації Дорожинської Г. В. «Вдосконалений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювання».

Віце -Президент
(з інфраструктури), к.т.н.

В.Ф. Семенцов

Заст. Головного інженера
(з композиційного виробництва), к.т.н

О.В. Андреев

Додаток Г. Акт впровадження від Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ
НАПІВПРОВІДНИКІВ
ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА
03028, Київ - 28, пр.Науки, 41
тел.: (044) 525-40-20, факс: (044)
525-83-42
E-mail: info@isp.kiev.ua
<http://www.isp.kiev.ua>
Код ЄДРПОУ 05416952

THE NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF UKRAINE
V. LASHKARYOV
INSTITUTE OF
SEMICONDUCTOR PHYSICS
41 pr. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine
ph.: +38 (044) 525-40-20, fax: +38 (044)
525-83-42
E-mail: info@isp.kiev.ua
<http://www.isp.kiev.ua>

20.08.20 № 8124/11-607 На _____ від _____

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дорожинської Ганни Василівни

Дисертаційна робота Дорожинської Г. В. «Вдосконалений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювання» відповідає основним напрямкам діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.

Відповідно до цільової програми наукових досліджень «Напівпровідникові матеріали, технології і датчики для технічних систем діагностики, контролю та управління» на 2018-2020 рр. НАН України, який співпрацює з Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», актуальним є питання розробки сенсорів на основі ППР з додатковими шарами на поверхні чутливого елемента для підвищення селективності до окремих молекул речовини у багатокомпонентній суміші, розширення функцій та покращення основних метрологічних характеристик сенсорів.

Результати дисертаційної роботи Дорожинської Г. В. були реалізовані в проектах за вищенаведеною цільовою програмою та мають перспективу в подальшій науково-дослідній роботі Інституту.

Директор Інституту фізики напівпровідників ім.
В. Є. Лашкарьова НАН України, академік НАН
України, д. ф.-м. н., професор,



О. Є. Беляєв

Додаток Д. Акт впровадження в навчальний процес Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

ЗАТВЕРДЖУЮ

Декан приладобудівного факультету
Національного технічного університету України
Київського політехнічного університету
імені Ігоря Сікорського, д. т. н., проф.
Григорій ТИМЧИК



» _____ 2020 рік

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Дисертаційна робота Дорожинської Ганни Василівни «Вдосконалений сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу та новий метод обробки результатів вимірювання» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 152 - метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри інформаційно-вимірювальних технологій НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

Комісія у складі:

голова – в. о. завідувача кафедри інформаційно-вимірювальних технологій,
д.т.н. Єременко Володимир Станіславович,

члени комісії:

– професор кафедри інформаційно-вимірювальних технологій, д.т.н. Защепкіна
Наталія Миколаївна,

– доцент кафедри інформаційно-вимірювальних технологій, к.т.н. Маркіна
Ольга Миколаївна,

підтверджує, що результати отримані в рамках дисертаційної роботи Дорожинської Ганни Василівни були використані в навчальному процесі кафедри інформаційно-вимірювальних технологій. Результати по дослідженню вдосконаленого сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу внесені у навчальний посібник [1], який відповідає навчальній програмі «Інформаційні вимірювальні технології екологічної безпеки» та використовується у навчальному процесі у курсі «Наносенсори та нанотехнології».

1. Дорожинська, Г. В. Інформаційні, інтелектуальні та нанотехнології. Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студентів 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. – Назва з екрана.
<https://ela.kpi.ua/handle/123456789/30663>

Голова комісії:

 Володимир ЄРЕМЕНКО

Члени комісії:

 Наталія ЗАЩЕПКІНА

 Ольга МАРКІНА