

СЕКЦІЯ 5

АНАЛІТИЧНЕ ТА ЕКОЛОГІЧНЕ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

УДК 539.234, 53.082.534

“SMART” ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОПОКРИТТЯ ДЛЯ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ І МЕДИЦИНИ

¹⁾Маслов В. П., ¹⁾Качур Н. В., ²⁾Дорожнинська Г. В., ¹⁾Федоренко А. В.

¹⁾Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

²⁾Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського», Київ, Україна

E-mail: vpmaslov@ukr.net

Розвиток сучасної сенсорики та медицини потребує створення функціональних нанопокриттів, здатних одночасно забезпечувати високу термічну стабільність металевих шарів та їхню біосумісність. В попередніх роботах було досліджено вплив золь-гель нанопокриття оксиду цинку на чутливий шар золота сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу [1]. Нанесення за золь-гель технологією шару оксиду цинку товщиною 5 нм дозволило зберегти суцільність шару золота при відпалі до 500 °С, а сам відпал суттєво зменшив внутрішні напруження в ньому до рекордного рівня 0,005%, який раніше неможливо було досягти через руйнування золотого шару. Також таке покриття мало низький коефіцієнт тертя та високу стійкість, тобто сенсор став багаторазовим [2]. Крім цього, шорсткість поверхні сенсора також зменшилась до 5 Å. Тобто, такий “smart” комплекс позитивних змін дозволив отримати збільшення чутливості сенсора та забезпечити довготривалу його роботу, що було доведено тримісячним контролем якості природної води одним сенсором з додатковим покриттям [3]. Подальший пошук речовин, які могли б захищати ППР-сенсори при утворенні золь-гель плівки на їх поверхні показали перспективність використання оксиду кремнію.

Важливою перевагою золь-гель наноплівки є можливість керування їх оптичними та структурними параметрами шляхом зміни складу прекурсорів, умов синтезу та температури відпалу [4], [5]. Такі покриття формують однорідний захисний шар, який не лише запобігає деградації металевого чутливого шару під час термічної обробки, але й практично не погіршує умови збудження поверхневих плазмонів. Завдяки малій товщині (одиниці нанометрів) та низькій шорсткості поверхні забезпечується збереження високої добротності ППР-резонансу, що є ключовим фактором для підвищення точності вимірювання показника заломлення досліджуваних середовищ [6].

Крім того, перспективним напрямом є модифікація золь-гель покриттів шляхом контрольованого легування або імпрегнування наночасток, що дозволяє змінювати їх електронну структуру та фізичні характеристики. Це

відкриває можливість оптимізації взаємодії між металевим чутливим шаром та діелектричним захисним покриттям, а також підвищення стабільності та селективної чутливості ППР-сенсорів.

Дослідження проводили на довжині хвилі 650 нм на ППР-приладі «Плазмон-6», розробленому в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Технічні характеристики приладу наведені в табл.1. Кутова залежність інтенсивності (ППР-крива) є основною вихідною характеристикою приладу. Форма кривої та кут резонансного мінімуму дозволяють вимірювати показник заломлення газоподібного об'єкту. Передбачена можливість автоматичного вибору робочої точки, що забезпечує роботу в режимі з максимальною чутливістю. Кутова положення ППР змінюється при найменших змінах оптичних характеристик середовища, при цьому прилад фіксує зміни в реальному часі.

Таблиця 1. Технічні характеристики приладу «Плазмон-6»

Діапазон вимірювання показника заломлення	1.0 – 1.43
Шум базової лінії, RIU	0.00005
кут. сек.	15.
Максимальний кут сканування, кутових град.	17
Час вимірювання повної ППР-кривої	≤2 сек.
Мінімальний час одного виміру:	
Вимірювання в режимі частини ППР-кривої	1 сек.
Вимірювання в режимі фіксованого кута	0.2 сек.
Кількість оптичних каналів	2
Джерело випромінювання GaAs напівпровідниковий лазер	$\lambda=650$ нм

Дослідження показали, що без захисного шару чутливі шари срібла утворювали острівцеві структури за рахунок поверхневого переміщення атомів для зменшення поверхневої енергії. При цьому для зразків без додаткового захисного шару спостерігалась відсутність глибокого мінімуму на характеристиках відбиття, що свідчить про те, що енергія падаючої хвилі не ефективно перетворюється на плазмонну (рис. 1). Основним недоліком у такому разі є низька чутливість або роздільна здатність аналізу. Такий сенсор стає нечутливим до тонких хімічних чи біологічних процесів на поверхні.

Захисний шар оксиду кремнію отримували з золь-гель розчину на основі тетраетоксисилану, який наносили на сенсорний елемент методом спілкоатингу, а після цього відпалювали при температурі 300 °C протягом 30 хвилин в муфельній печі та охолоджували з пічкою протягом 20 годин. До того ж в одному з експериментів було показано, що захисні властивості плівки оксиду кремнію спостерігались навіть при відпалі 300 °C 30 хв.

На сенсорах з чутливим шаром алюмінію ППР-ефект спостерігався як на сенсорах з захисним шаром, так і без нього (рис. 2). Тобто алюміній при цих температурах відпалу утворює захисний шар оксиду алюмінію.

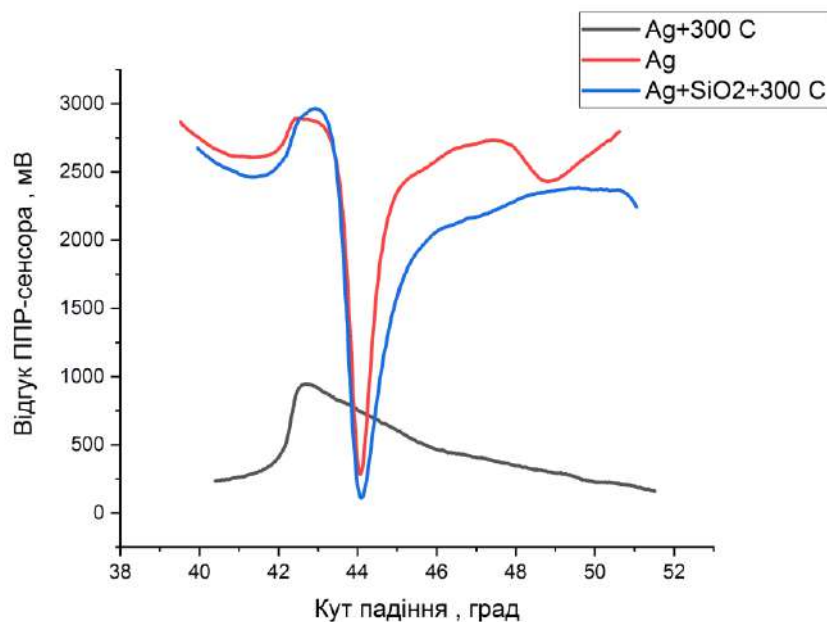


Рис. 1 Виміряні ППР-характеристики сенсорів «оптичне скло-срібло» до (червона крива) та після відпалу з захисним шаром (синя крива) та без нього (чорна крива)

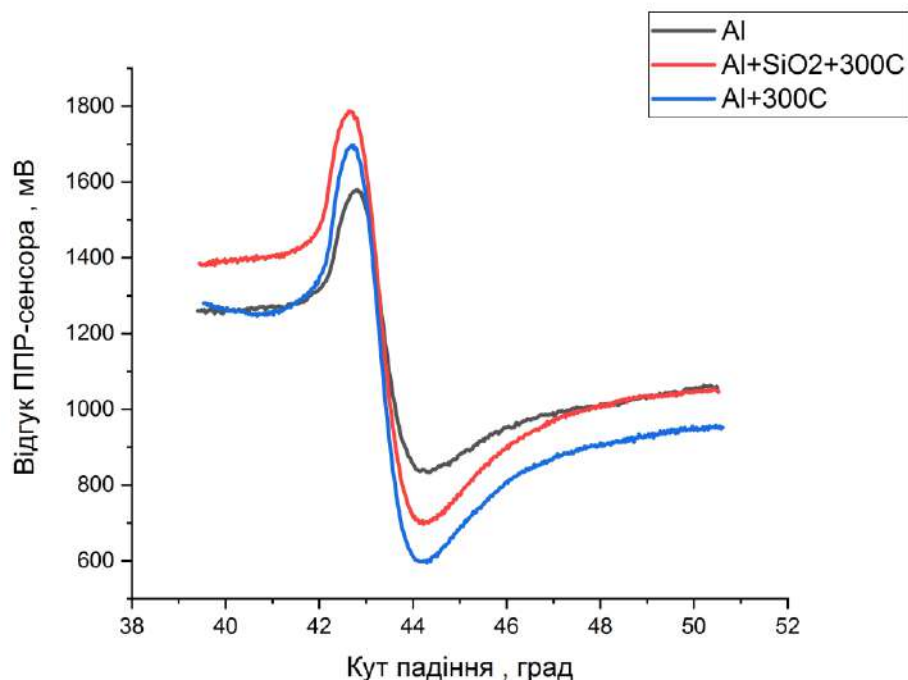


Рис. 2 Виміряні ППР-характеристики сенсорів «оптичне скло-алюміній» до (чорна крива) та після відпалу з захисним шаром (червона крива) та без нього (синя крива)

Розглянемо, які фізичні властивості об'єднують золь-гель оксид цинку і оксид кремнію та впливають на захист ППР-сенсорів. Ці оксиди мають температуру плавлення 1975 °C та 1728 °C, що суттєво перевищує температуру плавлення золота і срібла та забезпечує термостійкість та зносостійкість такої структури.

Спираючись на цей фізико-технологічний фактор і враховуючи експериментальний позитивний результат при відпалі сенсора з алюмінієвим чутливим шаром, можна сподіватись на перспективний результат по золь-гель наночару оксиду алюмінію. Це припущення буде перевірене експериментально в подальшій роботі.

Такі покриття перспективні для сенсорної техніки, в тому числі з мідним та алюмінієвим чутливим шаром, захисту електронних контактів від зовнішнього впливу та створення напівпровідникових гетеро структур, особливо для інфрачервоного оптичного діапазону.

Захисні «smart» золь-гель плівки також є перспективними для медицини, зокрема для протезування та вживлення імплантів [7]. Для створення протезів використовують титанові сплави, із яких при вживленні можуть виділятися шкідливі домішки легуючих елементів. Для створення бар'єру та забезпечення кращого приживлення може бути використаний оксид цинку який біосумісний та проявляє позитивні властивості. Цей напрям в подальшому буде розвиватись авторами.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, золь-гель технологія, наночар, «smart» матеріал.

Література

- [1] P. M. Lytvyn, O. Y. Gudimenko, V. Maslov, A. A. Korchovyi, and N. V. Kachur, “Influence of amorphous zinc oxide on structural changes in a gold nanolayer after annealing,” *Thin Solid Films*, vol. 806, 2024.
- [2] A. V. Fedorenko, N. V. Kachur, O. V. Sulima, and V. Maslov, “Protective properties of ZnO nanofilm against wear and mechanical damage of sensitive SPR sensor element,” *Funct. Mater.*, vol. 31, no. 2, 2024.
- [3] N. Kachur, A. Fedorenko, H. V. Dorozinska, V. M. Ryzhykh, and V. Maslov, “Express method for investigating natural water quality using a sensor device based on surface plasmon resonance and a conductometer,” *Biophys. Bull.*, vol. 54, pp. 36–48, 2025.
- [4] A. Prasanth *et al.*, “A comparative study of ZnO, AZO, TiO₂, Sb₂O₃, and SnO₂ nanomaterials coated SPR based fiber optic refractive index sensors for chemical sensing application,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 152, p. 115438, Jun. 2024.
- [5] M. El barghouti, F. Houari, A. Akjouj, and A. Mir, “Engineering and optimization of the SPR device ZnO/Ag/WO₃/Ni/2D-Nanomaterials highly sensitive for biomedical processing and detection,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 149, p. 115019, Mar. 2024.
- [6] Y. Zhou, Y. Liu, Y. Wang, X. Hu, K. Koh, and H. Chen, “Tunable Au@SiO₂/Au Film Metasurface as Surface Plasmon Resonance Enhancer for Direct and Ultrasensitive Detection of Exosomes,” *Anal. Chem.*, vol. 95, no. 25, pp. 9663–9671, Jun. 2023.
- [7] В. П. Маслов, Ю. В. Маслов, Н. В. Качур, та А. В. Федоренко, “Зубний титановий імплантат з нанопокриттям,” МПК A61C13/08, B82B1/00, B82Y30/00, №156434, Черв. 19, 2024.