

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

*Факультет електроніки*

(повна назва інституту/факультету)

*Кафедра мікроелектроніки*

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_

(підпис)

\_\_\_\_\_

(ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2018 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності \_\_\_\_\_ *153 «Мікро- та наносистемна техніка»*

(код і назва)

на тему: \_\_\_\_\_ «Дослідження сенсорних властивостей нанорозмірних плівок діоксиду стануму технікою модуляційної поляриметрії»

Виконав (-ла): студент (-ка) 6 курсу, групи ДП-61м

(шифр групи)

Перехода Андрій Сергійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_

(підпис)

Науковий керівник проф., д.т.н. Вербицький В. Г.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.т.н. Орлов А.Т.

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В.

Рецензент \_\_\_\_\_

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

(підпис)

Київ – 2018 року

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка містить 97 сторінок, 24 рисунки, 24 таблиці та 83 бібліографічні найменування.

Актуальність роботи зумовлена потребою в нових, недорогих і точних сенсорах хімічних і біологічних речовин для застосування в дослідницьких і медичних лабораторіях.

В роботі розглянуті вже існуючі види сенсорів на основі діоксида олова принципи їх функціонування, а також недоліки. Описані можливості цеолітів в якості матеріалу, для покриття сенсорів з метою підвищення селективності і для іммобілізації молекул. Розглянуто можливість застосування методів модуляційної поляриметрії в якості оптичного методу дослідження процесів, що відбуваються на поверхні діоксида олова для визначення якісного і кількісного складу навколишнього середовища. Встановлено оптимальні модуляційно-поляриметричні параметри за яких сенсор з діоксида олова проявить найбільшу чутливість. Виявлена висока чутливість сенсору з діоксида олова вкритого плівкою цеоліту до парів етанолу.

Метою дослідження є дослідження сенсорних властивостей діоксида кремнію з подальшим використанням його в якості сенсора хімічних і біологічних речовин. Об'єктами дослідження є нанорозмірні плівки діоксида олова. Предметом дослідження є особливості використання модуляційної поляриметрії в якості метода дослідження плівок діоксида олова.

Методи дослідження включали в себе атомно-силову мікроскопію, а також різні методики модуляційної поляриметрії, такі як стокс-поляриметрія Q та V компонент вектора Стокса.

Результати наукових досліджень опубліковано у збірнику тез конференції «Лашкарьовські читання 2018».

Ключові слова: модуляційна поляриметрія, діоксид олова, цеоліти, сенсори.

## ABSTRACT

The explanatory note contains 97 pages, 24 figures, 24 tables and 83 bibliographic titles.

The urgency of the work is due to the need for new, inexpensive and precise chemical and biological sensors for use in research and medical laboratories.

In this paper, existing types of sensors based on tin dioxide, principles of their functioning, as well as shortcomings are considered. The possibilities of the zeolites as a material are described, to cover sensors in order to increase the selectivity and immobilization of molecules. The possibility of using modulation polarimetry methods as an optical method for investigating the processes occurring on the surface of tin dioxide to determine the qualitative and quantitative composition of the environment is considered. The optimal modulation-polarimetric parameters are determined, whereby the sensor of tin dioxide shows the greatest sensitivity. The high sensitivity of the sensor of oil dioxide is revealed by a coated film of zeolite to ethanol vapors.

The purpose of the study is to study the sensory properties of silicon dioxide, followed by its use as a sensor of chemical and biological substances. The objects of the study are nano-sized films of tin dioxide. The subject of the study is the peculiarities of the use of modulation polarimetry as a method for studying tin dioxide films.

Methods of investigation included atomic force microscopy, as well as various methods of modulation polarimetry, such as stokes-polarimetry of the Q and V components of the Stokes vector.

The results of scientific research are published in the collection of abstracts of the conference "Lashkarsky readings of 2018".

Key words: modulation polarimetry, tin dioxide, zeolites, sensors.



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 .....	10
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	10
1.1. Загальні відомості про діоксид олова.....	10
1.2. Сенсори на основі діоксиду олова .....	12
1.2.1 Механізм функціонування резистивних оксидних сенсорів .....	12
1.2.2. Газові сенсори з нелегованого діоксиду олова .....	13
1.2.3. Леговані SnO <sub>2</sub> сенсори.....	15
1.2.4. Наносенсори з використанням діоксиду олова.....	17
1.2.5. Оптичні сенсори на основі діоксиду олова .....	18
1.3. Цеоліти.....	20
1.4. Метод модуляційної поляриметрії.....	24
Висновки до розділу 1. ....	26
РОЗДІЛ 2.....	28
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇЇ ОСОБЛИВОСТІ.....	28
2.1. Оптичні поляризаційні ефекти.....	28
2.2. Метод модуляційної поляриметрії. ....	30
2.3. Основні принципи роботи експериментальної установки та її схема. ....	36
2.4. Схема для реєстрація V-компоненти вектора Стокса .....	45
2.5. Параметр поляризаційної різниці.....	48
2.6. Аналіз похибок. ....	50
2.7. Математичний аналіз спектральних залежностей.....	52
2.8. Досліджувані зразки та особливості їх виготовлення.....	53
2.8.1. Виготовлення плівок оксиду олова.....	53

2.8.2. Виготовлення шарів цеоліту.....	55
Висновки до розділу 2. ....	57
РОЗДІЛ 3 .....	59
ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОК ДІОКСИДУ ОЛОВА.....	59
3.1. Поляризаційні особливості поверхневого плазмонного резонансу в наноплівках SnO <sub>2</sub> .....	59
3.2. Дослідження особливостей наноплівки оксиду олова вкритої шаром цеоліту для сенсорних застосувань.....	66
3.3. Використання наноплівки оксиду олова вкритої шаром цеоліту в якості сенсора етанолу.....	69
Висновки до розділу 3. ....	72
РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ [52].....	74
4.1. Опис ідеї проекту.....	74
4.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	75
4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	76
4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту.....	82
4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	84
Висновки по розділу 4. ....	87
ВИСНОВКИ.....	88
СПИСОК ПОСИЛАНЬ.....	92

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочення	Розшифрування
МП	модуляційна поляриметрія
ФМП	фотопружний модулятор поляризації
ПП	0
ППР	поверхневий плазмонний резонанс
ЛППР	локалізований поверхневий плазмонний резонанс
ПППР	поверхневий плазмон-поляритонний резонанс
НЧ	наночастинка
АСМ	атомно-силова мікроскопія
SnO <sub>2</sub>	диоксид олова
$\Delta n$	різниця показників заломлення
$R_s, R_p$	коефіцієнти внутрішнього відбивання s- та p-поляризованого випромінювання
$\Delta n_d$	різниця показників заломлення для лінійно поляризованих хвиль
$\theta_{кр}$	критичний кут
$\rho$	поляризаційна різниця
$n, k$	показник заломлення та поглинання
$\gamma$	показник затухання
S	вектор Стокса
I, Q, U, V	компоненти вектора Стокса

М	матриця Мюллера
---	-----------------

## ВСТУП

Унікальна хімічна стійкість до агресивних середовищ, специфічні адсорбційні каталітичні, електрофізичні та оптичні властивості, дешевизна виробництва та можливість створення нанорозмірних структур забезпечує діоксиду олова лідируючу позицію серед матеріалів, що використовуються в якості хімічних сенсорів. Проте це не єдина сфера застосування цього матеріалу. Властивість різкого зниження опору сенсорних елементів на основі плівок  $\text{SnO}_2$  при зниженні тиску успішно використовується в датчиках тиску. Провідні плівки  $\text{SnO}_2$  активно використовуються як прозорі електроди в сонячних елементах

Нестехіометричних оксиди, до яких належить  $\text{SnO}_2$ , найближчим часом можуть стати основним матеріалом для нових комп'ютерних елементів пам'яті – енергонезалежних мемісторів, які змінюють електричний опір під дією струму. Ще одним застосування діоксиду олова є використання наночастинок діоксидного композитного матеріалу, вбудованого в графенові нанострічки, для використання в якості анодів в літій-іонних акумуляторах у мобільній електронній техніці. Це може серйозно підвищити продуктивність та ефективність таких батарей та досягти високих початкових потенціалів зарядки та розряду. Використання оптичних методів виявлення хімічних та біологічних речовин у рідких та газоподібних середовищах стало новим етапом застосування нанорозмірного діоксиду олова. Найбільш перспективним і в той же час малодослідженим оптичним методом є модуляційна поляриметрія.

Модуляційна поляриметрія є досить інформативним способом для отримання Стокс-аналізу для різних сенсорних і матеріалознавчих застосувань в різних оптичних конфігураціях. Фотопружний ефект та елемент, принцип дії

якого заснований на цьому явищі (фотопружний поляризаційний модулятор), є основою метода модуляційної поляриметрії. У той же час методика модуляційної поляриметрії є вигідною при вивченні таких поляризаційно-залежних ефектів у анізотропних середовищах, як дихроїзм на пропускання, плеохроїзм в фотопровідності, фотовольтаїчні ефекти та поверхневий плазмонний резонанс, що реєструється за допомогою Q- та V-компонент вектора Стокса.

Унікальні властивості діоксиду олова в поєднанні з чутливістю методики модуляційної поляриметрії є перспективними для розробки на його основі оптичних сенсорних систем. Знання про оптичні властивості діоксиду олова у спектральній області ультрафіолет-видима область-ближній ІЧ обмежені. Раніше були представлені оптичні застосування діоксиду олова в якості хімічних сенсорів, але повідомлень про використання матеріалів на основі діоксиду олова в поєднанні з модуляційною поляриметрією для створення датчиків газу ще не було. Ось чому дослідження в цьому напрямку є досить перспективними.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.

#### 1.1. Загальні відомості про діоксид олова

Прозорі провідні оксиди металів є активними компонентами багатьох сучасних електронних пристроїв [1-3]. У науковій літературі є кілька досить повних оглядів, присвячених властивостям діоксиду олова [2] та інших прозорих провідних оксидів [1].

Діоксид олова використовують у виробництві прозорих, електропровідних і тепловідбиваючих матеріалів, а також в якості каталізатора реакцій заміщення і гідролізу. Тонкі плівки  $\text{SnO}_2$  використовують в якості прозорих проводячих покриттів в електронних приладах, широко застосовують в якості газових сенсорів [2-4]. Протягом останніх декількох років були добре досліджені датчики газу на основі напівпровідникових одновимірних оксидних наноструктур, нанодротів, нанострічках, нанотрубок і т.д. На основі таких наноструктур, зокрема на базі  $\text{SnO}_2$ , вже створені системи типу «електронний ніс» [5].

Нанокристалічний діоксид олова вважається одним з найбільш перспективних сенсорних матеріалів серед широкого набору напівпровідникових оксидів металів, завдяки вдалому поєднанню сукупності його електрофізичних параметрів – електропровідності, чутливості до змін зовнішнього середовища і електромагнітного випромінювання, стабільності характеристик і іншим неелектричним параметрам. При цьому технологія його виробництва є однією з найдешевших [6].

В даний час діоксид олова, як об'ємний (3D) матеріал для детектування газів, досить добре вивчений. Однак, різні наноструктуровані види  $\text{SnO}_2$  виявляють кращі властивості в порівнянні з об'ємними видами як для газового

аналізу, так і для широкого спектра інших застосувань. Напівпровідникові оксиди металів зазвичай зобов'язані своєю провідністю відхиленням їх складу від стехіометрії.

Як показано в роботах [2, 3, 7], хімічні та електрофізичні властивості діоксиду олова в нанокристалічному стані істотно залежать від розміру частинок. Зі зменшенням розміру зерен кристалітів посилюється вплив дефектності приповерхневих шарів на електронні процеси в них, що призводить до появи поверхневих коливальних мод в спектрах комбінаційного розсіювання (КР) і ІЧ-поглинання, зниження температури відновлення поверхні матеріалу воднем, а також визначає збільшення вкладу міжкристалічних меж в процеси переносу носіїв заряду. Автор [7] вважає розмір кристалічних зерен  $d = 25$  нм характеристичною величиною для нанокристалічного стану  $\text{SnO}_2$ , оскільки з перевищенням цього розміру кількість поверхневих атомів не перевищує 3%, що відбивається на спектрах КР, від яких наближається на увазі спектрів об'ємного матеріалу. Крім того, температура, відповідна максимальному поглинанню водню в умовах термопрограммованого відновлення двоокису олова, збільшується на  $\sim 200$  °С. При цьому відносне зменшення у порівнянні з об'ємом кристалітів найбільш показового для газового аналізу параметра – протяжності збідненого шару –  $L_0$  призводить до того, що основну роль в процесах перенесення носіїв заряду починає грати незбіднений об'єм кристалітів [2, 4, 7].

В роботі [8] теоретично показано, що основним параметром, що визначає механізм адсорбційної чутливості матеріалу, є глибина збідненого шару у його поверхні. Наближення розміру кристалітів до величини глибини збідненого шару, розміри якої не перевищують десятків нанометрів, істотно збільшує чутливість наноструктурованих чутливих матеріалів [5, 9, 10].

Досить часто для збільшення чутливості або селективності датчиків використовують композити оксиду олова з благородними металами, полімерами, а також цеолітами [11]

Саме останні викликають все більший інтерес у зв'язку з їх унікальною властивістю виступати в якості молекулярних фільтрів для створення високоселективних сенсорів.

## 1.2. Сенсори на основі діоксиду олова

### 1.2.1 Механізм функціонування резистивних оксидних сенсорів

Простий оксидний сенсор складається, по суті, з ізоляційної підкладки з парою електродів металізації з електродом на одній стороні та нагрівачем з іншого. Оксид олова у твердій керамічній формі розміщений між електродами і нагрівається через підкладку до потрібної для роботи температури, при якій його опір досягає рівноважного значення. Зміна опору відбувається після потрапляння речовини аналіту і вимірюється за допомогою відповідної електронної схеми, після чого спрацьовує сигнал або відображається концентрація цього газу. Оксиди, що чутливі до газів, часто діляться на об'ємно- та поверхнево-чутливі матеріали. Наприклад, в  $\text{TiO}_2$  підвищується провідність за рахунок утворення об'ємних вакансій кисню в умовах редукування і, таким чином, класифікується як об'ємно-чутливий матеріал. З іншого боку,  $\text{SnO}_2$  відносяться до категорії речовин, що чутливі до змін на поверхні матеріалу. Дисперсійна провідна смуга і висока рухливість носіїв заряду гарантує, що невелика зміна концентрації носіїв заряду призведе до сильної зміни електричної провідності матеріалу. Отже, викривлення енергетичного стану, спричинене адсорбатом, здатне викликати сильну зміну електропровідності в цьому матеріалі і, таким чином, викликати сигнал газоаналізації.

### 1.2.2. Газові сенсори з нелегованого діоксиду олова

Електричний опір хіміорезистивного датчика різко змінюється (збільшується або зменшується) при дії молекул аналізу газу. Збільшення або зменшення опору залежить від характеру матеріалу датчика та газу. Типова крива реакції, тобто зміна опору датчика з часом на виявлення та відведення аналізуючого газу, схематично зображена на рис.1.1 Крива відповідності датчика характеризується наступними шести параметрами: 1) чутливість, 2) час відгуку, 3) час відновлення, 4) селективність, 5) довготривале стійкість і 6) відтворюваність.

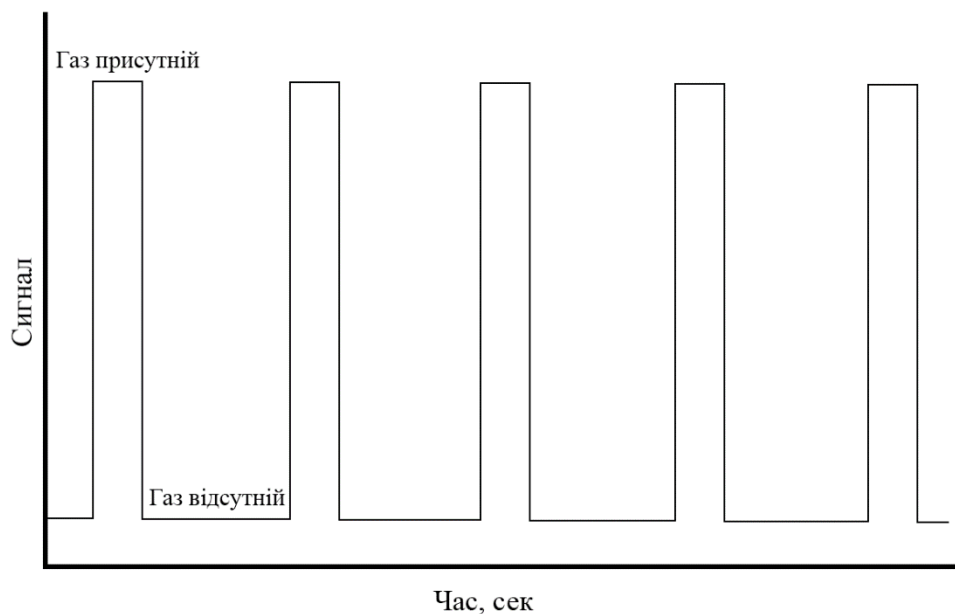
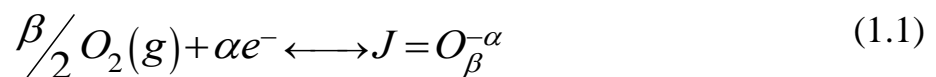


Рис.1.1. Типова крива відгуку сенсора газу з часом на експозицію та виведення аналізу газу.

Фундаментальні газочутливі механізми  $\text{SnO}_2$  ще не вивчені повністю. Проте принцип роботи датчиків на основі  $\text{SnO}_2$  полягає у виявленні змін електропроводності, що виникають у матеріалі n-типу, коли поверхневий хемосорбований кисень реагує з відновними газами, такими як  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  або  $\text{CO}$ .

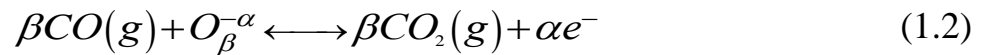
У більш простій схематизації механізм виявлення можна описати так: в чистому повітрі провідність  $\text{SnO}_2$  низька, тому що електрони провідності зв'язані з поверхневим киснем, тоді як у присутності відновного газу електрони більше не пов'язані з поверхневими станами, і електропровідність зростає. Тому адсорбція газоподібних речовин впливає на поверхневий опір  $\text{SnO}_2$ . Оскільки властивості газочутливості  $\text{SnO}_2$  пов'язані з хемосорбцією молекул газу на їх поверхні, то детальне розуміння переносу заряду в процесі хемосорбції є дуже важливим. У повітрі енергетична структура  $\text{SnO}_2$  змінюється за рахунок адсорбції молекул кисню. Це призводить до порушення кристалічної структури на поверхні, що в свою чергу призводить до створення ненасичених ділянок або обірваних зв'язків. У цьому випадку молекули кисню забирають електрони з поверхні  $\text{SnO}_2$ , а рівняння переносу заряду можна записати як :



, де  $\alpha$  може приймати значення 1 або 2 в залежності від стану кисню, і  $\beta$  може мати значення 1 для одиночної атомної/йонної форми та 2 для молекулярної форми кисню [12].

Процес передачі заряду між атмосферним киснем та поверхнею  $\text{SnO}_2$  призводить до утворення на поверхні проміжного рівня. Чистий заряд на поверхні породжує електричне поле, що спричиняє вигин енергетичних зон у  $\text{SnO}_2$ . Негативний поверхневий заряд вигинає смуги вгору, тобто зміщує рівень Фермі в забороненій зоні  $\text{SnO}_2$ , ефективно знижуючи концентрацію носіїв заряду і приводить до зони збіднення електронів. Іншими словами, це процес електронного захоплення на поверхні, що приводить до збільшення електричного опору (або зменшення провідності) поверхневого шару. Коли на його поверхні адсорбується зворотний молекулярний газ, електрони можуть бути перенесені в ці молекули, якщо найнижчі незайняті молекулярні орбіталі

адсорбату лежать нижче рівня Фермі (рівня акцепторів)  $\text{SnO}_2$ , і навпаки електрони ротапляють  $\text{SnO}_2$ , якщо найвищі окуповані молекулярні орбіталі лежать над рівнями Фермі  $\text{SnO}_2$  (рівнями донорів). Коли відновний газ, наприклад,  $\text{CO}$ , реагує з адсорбованим киснем з утворенням  $\text{CO}_2$ , який може бути виражений наступною реакцією окислення [12]:



Електрони, що вивільнюються в цій реакції, інжектуються в зону провідності  $\text{SnO}_2$ , що призводить до зменшення електричного опору (або збільшення провідності). Схематично зображене на рис.1.2, формування області виснаження адсорбцією кисню та зменшення області виснаження шляхом адсорбції відновлювального газу.

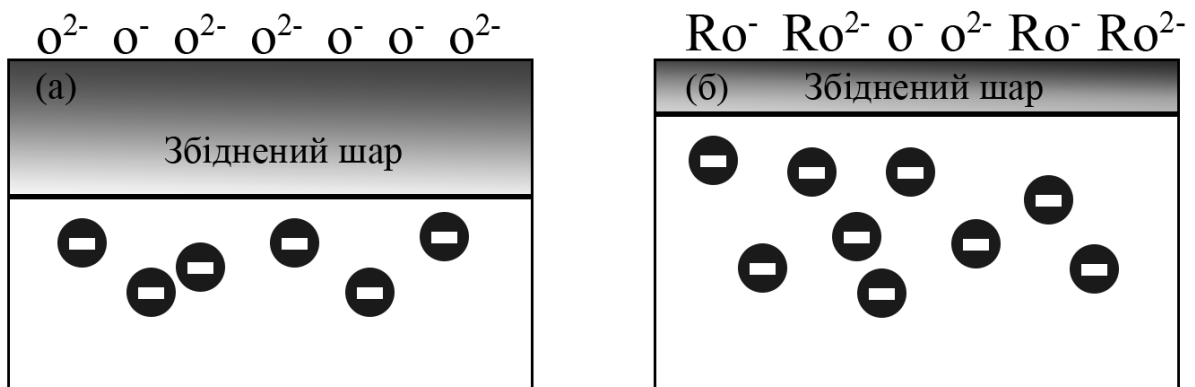


Рис.1.2. (а) Кисень екстрагує електрони з оксиду металу, що зменшує провідність, і (б) присутність агента відновлення (R) змушує електрони знову інжектуватися в оксид і, таким чином, викликає збільшення провідності.

### 1.2.3. Леговані $\text{SnO}_2$ сенсори

Для підвищення сенсорних властивостей, таких як чутливість, час відгуку та відтворюваність для конкретного газу використовуються відповідні домішки, такі як Ag, Au, Pd, Pt та оксиди металів [13-15]. Функціональністю домішки є або збільшення концентрації реагентів на поверхні, або зниження енергії активації для реакцій, або навіть обидва. Вплив добавок на поверхню оксиду металів пояснюється трьома моделями: 1) каталітичний ефект; 2) ефект розповсюдження; і 3) керування енергією Фермі. У цих моделях передбачається, що металеві або метал-оксидні домішки розташовуються на поверхні сенсорного шару у вигляді дисперсних кластерів. На додаток до цих підтримуваних кластерів необхідно враховувати об'ємне легування оксидів металів добавками (зокрема, Pd та Pt). У таких випадках Pd та Pt вважаються основними допантами акцепторного або донорного типу.

#### *Каталітичний ефект*

У каталітичному ефекті металеві кластери, присутні на поверхні  $\text{SnO}_2$ , полегшують реакцію між реактивним газом та атмосферним киснем; отже, цей процес не впливає на опір  $\text{SnO}_2$ , але скорочує час відгуку.

#### *Ефект розповсюдження*

У цьому випадку металеві кластери каталізують реакцію і продукти реакції розповсюджуються з кластерів на шар оксиду металу. Частинки каталізатора на поверхні здатні активувати певні молекули газу, наприклад викликати дисоціацію  $\text{O}_2$  або  $\text{H}_2$ . Протікаючий ефект може прискорити реакцію, що призведе до коротшого часу відгуку та підвищеної чутливості.

#### *Контроль рівня Фермі*

У цьому ефекті сигнал датчика визначається в основному електронним контактом напівпровідника з домішками, що приводить до вирівнювання енергії Фермі оксиду металу з домішками [16]. Така поведінка схожа на бар'єр Шоткі на інтерфейсі метал-напівпровідник [17, 18]. Ag і Pd – типові домішки, що використовуються з  $\text{SnO}_2$  для застосування в сенсорах газу. У атмосферних

умовах ці домішки присутні як  $\text{Ag}_2\text{O}$  та  $\text{PdO}$ . Більша робоча функція окислених добавок у порівнянні з шаром  $\text{SnO}_2$  призводить до виникнення викликає зони збіднення в шарі оксиду олова і, таким чином, зменшує провідність. Вплив горючих газів легко призводить до зменшення кількості добавок до металу, що призводить до зниження робочої функції і, як наслідок, до зменшення викривлення енергетичних зон  $\text{SnO}_2$  і, таким чином, підвищеної провідності.

#### 1.2.4. Наносенсори з використанням діоксиду олова

Одним з недоліків сучасних газових датчиків на основі  $\text{SnO}_2$  (наприклад, датчиків на базі гранул [19], датчиків на основі товстих плівок [20] та сенсорів на основі тонких плівок [21]) є те, що вони зазвичай працюють при підвищених температурах (вище  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), що може спричинити коалесценцію та структурні зміни, що призводять до нестабільності датчика та варіації сигналу.

Виготовлення чутливих матеріалів з низькими робочими температурами може вирішувати цю проблему, одночасно зменшуючи споживання енергії та дозволяючи більш безпечне виявлення горючих газів. Крім того, оскільки сенсорний механізм датчиків газу ґрунтується на реакціях хемосорбції, що відбуваються на поверхні  $\text{SnO}_2$ , тому збільшення питомої площі поверхні чутливих матеріалів призводить до більшої кількості станів для адсорбції навколишніх газів. Деякі недавні дослідження були зосереджені на покращенні газової чутливості, а також зниженні робочої температури за рахунок зменшення розміру  $\text{SnO}_2$  до наномасштабних чи вводящих легуючих речовин, оскільки попит на високочутливі, малої потужності та дешеві газові датчики, які швидко реагують на відповідні подразники зростає.

В роботі [22] Varghese і Malhotra досліджували вплив розміру зерна на чутливість тонких плівок наночастинок (НЧ)  $\text{SnO}_2$  до парів етанолу. Результати показали, що чутливість тонких плівок НЧ  $\text{SnO}_2$  із середнім розміром  $4,5\text{ нм}$

більш ніж у 3 рази перевищує чутливість тонких плівок НЧ SnO<sub>2</sub> із середнім розміром 9,0 нм. Чутливість становить 240 на 700 ppm парів етанолу в повітрі при кімнатній температурі, а час відгуку – 3 с. Автори пояснювали, що виникнення високої чутливості та швидкого часу відгуку корелює з розміром зерна, а також зарядовим ефектом, який пов'язаний з накопиченням іонів хемосорбційного кисню на контактній ділянці зразка електрода та SnO<sub>2</sub> та збільшує ширину шару виснаження. НЧ SnO<sub>2</sub> з високою площею поверхні були синтезовані методом однорідного етанол-термічного осадження з CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> і SnC<sub>14</sub>·5H<sub>2</sub>O в якості прекурсорів [23]. Однорідний етанол-термічний метод осадження дозволяє ефективно стримувати агломерацію, за допомогою якої отримані порошки SnO<sub>2</sub> добре дисперговані та менш агреговані з розміром зерна 8-9 нм. Датчики, виготовлені на основі цих шарів, демонстрували хорошу чутливість до парів етанолу при кімнатній температурі. Чутливість становить близько 25, а час відновлення менше, ніж 25 с при кімнатній температурі до 80 ppm етанолу. Швидкий відгук і хороша чутливість до парів етанолу були також продемонстровані в [24] з використанням сенсорів НЧ SnO<sub>2</sub> (менш 5 нм), та полікристалічних SnO<sub>2</sub> мікросфер, виготовлених за допомогою нового процесу хімічного осадження з газової фази з використанням SnCl<sub>2</sub> як прекурсора [25]. Chiu і Yeh застосували гідротермічний метод з використанням SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O як прекурсора для синтезу нанокристалічних частинок SnO<sub>2</sub> із середнім розміром зерна 3,0 ± 0,5 нм [26]. Датчик, зроблений з цими НЧ SnO<sub>2</sub>, виявляв чудову чутливість до етанолу (1,7 ppm при температурі 220 °C).

#### 1.2.5. Оптичні сенсорні на основі діоксиду олова

Всі попередні види сенсорів з використанням шарів оксиду олова були засновані на принципі зміни електричного опору шару під дією речовини-аналіту. Такий тип датчиків, назважаючи на широку вживаність і добре

досліджені властивості має ряд суттєвих недоліків що обмежують їх застосування.

Основні недоліки резистивних метал-оксидних датчиків є високі робочі температури та поступовий дрейф базової лінії при впливі зовнішніх факторів.

Крім того, ці сенсори не можуть бути використані при моніторингу рідких середовищ оскільки їх структура робить їх вразливими до коротких замикань.

Усі ці недоліки можуть бути усунуті за допомогою впровадження оптичних технологій вимірювання таких як рефлектометрія, Фур'є аналіз, а також модуляційна поляриметрія.

Одним з прикладів оптичних датчиків з застосуванням шарів оксиду олова показаній в роботі Pisco, Consales та інших [27]. Для виготовлення сенсорів була використана технологія спреї-піролізу для осадження плівок  $\text{SnO}_2$  на дальньому кінці стандартного світловодного оптичного волокна. Виготовлені сенсори використовувались в рефлектометричній системі, що включала одиничні вимірювання відбивних хвиль для перевірки сенсорних характеристик. Були продемонстровані експериментальні результати щодо здатності датчика виявляти концентрації аміаку в діапазоні від 4 до 20 чм у воді при кімнатній температурі. Спектри відбиття досліджуваних зразків попередньо характеризувалися в діапазоні від 1520 до 1620 нм за допомогою обертаючогося лазера та аналізатора оптичного спектра. Час відгуку становить приблизно 15 хв.

В роботі [28] нанокристали цеолітів були використані як сенсорний інтерфейс для розширеного електрохімічного зондування антиепілептичного препарату, тобто leviteracetum (LEV). Метод електрохімічного зондування був розроблений шляхом нанесення нанокристалів цеолітів і пероксидази на поверхню скляної пластинки з шаром окису індію олова (ІТО) для детектування LEV.

Виготовлений нанорозмірний цеоліт-модифікований сенсор виявляв широкий лінійний діапазон (10-500 мкМ).

Цеолітове покриття діє як іммобілізаційна матриця для молекул, тому воно є перспективним напрямком дослідження для розробки біосенсорів.

### 1.3. Цеоліти

Характеристики поверхні грають ключову роль у методах сенсорики і біосенсорики, оскільки біологічні реакції відбуваються на поверхні та інтерфейсах [29-31]. Саме тому цеоліти привертють інтерес багатьох дослідників в якості модифікатора сенсорного електроду, оскільки він також демонструє синергетичний ефект з чутливими інтерфейсами [32,33]. Цеоліти володіють багатьма властивостями, що робить їх найбільш придатними для електрохімічної сенсорики, як його іонна обмінна здатність, селективність та електрокаталіз [34]. Цеоліти мають унікальні властивості, такі як велика площа поверхні, змінний поверхневий заряд і склад, а також хімічна стійкість. Ці властивості цеолітів можуть бути використані як основа для сенсорів, оскільки вони роблять цеоліти кращою іммобілізаційною матрицею для біомолекул.

Цеоліти мають регулярні пористі структури, значну площу поверхні та селективність по формі, що дозволяє їм знайти широке застосування при каталізі, іонному обміні та адсорбції [35], [36]. Окрім різних розмірів і форм пор, гідрофільна/гідрофобна природа цеолітів робить їх корисними селективними сорбентами та підкладками для інших видів молекул (органічних чи неорганічних), які є стабільними в газовій та рідкій фазах [37].

Описано кілька способів одержання плівок цеоліту на поверхні [38-41]. Більшість з цих методів включають пряме зародження та кристалізацію бажаного цеоліту на поверхні субстрату [42,43].

Структури цеолітів складаються з тривимірних каркасів тетраедрів  $\text{SiO}_4$  і  $\text{AlO}_4$  з порами (рис. 1.3). Тетраедричні блоки  $\text{SiO}_4$  і  $\text{AlO}_4$  зв'язуються один з одним за допомогою спільних атомів кисню, утворюючи тривимірні кристалічні пористі каркаси. З'єднання  $\text{Si-O-Si}$  ( $\text{Al-O-Al}$ ) породжують різноманітні кільцеподібні структури, які формують за чарунки та канали різних розмірів. В межах структури атом  $\text{Al}^{3+}$  в центрі тетраедра  $\text{AlO}_4$  з'єднується з сусіднім тетраедром  $\text{SiO}_4$ , поділяючи спільний атом  $\text{O}$ , і тим самим генерується негативний каркасний заряд, який збалансований замінними катіонами, такими як лужні або лужноземельні катіони і, таким чином, виникає властивість іонного обміну.

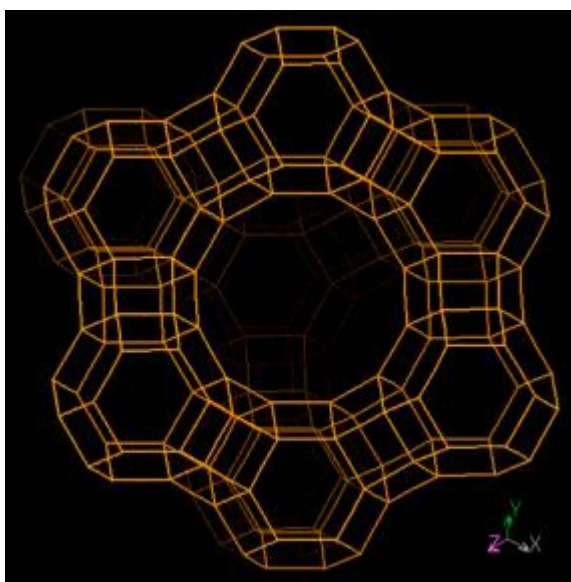


Рис. 1.3. Структура цеоліту типу ФАУ (уздовж  $[111]$ ) [10].

Алюмінієвий іон досить малий, щоб зайняти положення в центрі тетраедра з чотирьох атомів кисню, а ізоморфна заміна  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  спричиняє негативний заряд у решітці [44]. Сумарний негативний заряд врівноважується замінним катіоном, таким як натрій, калій, кальцій або протон, який присутній у порах [45]. Катіонна обмінна властивість є функцією співвідношення між  $\text{Si}$  і  $\text{Al}$ . Ця величина виражається як кількість катіонів на одиницю маси або об'єму,

доступних для обміну. За допомогою іонного обміну з різними катіонами, очевидно, можна впливати на розмір пор, провідність іонів, адсорбцію та каталітичну селективність цеолітів. Пори та чарунки з певними розмірами вікон у межах цеолітної структури дозволяють пропускати деякі молекули, а інші – ні, а також мають так званий ефект молекулярного сита (рис. 1.4).

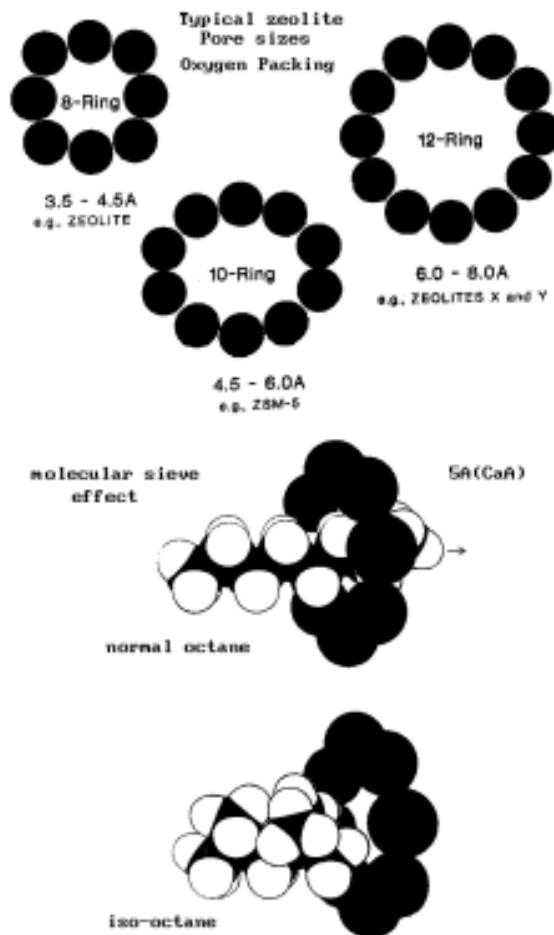


Рис. 1.4. Схематичне зображення декількох типових цеолітних вікон та ефекту молекулярного сита [44].

Цеоліт типу А зазвичай синтезується за допомогою натрію, в якості змінного катіону [46], а хімічний склад цього цеоліту представлений  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \times 27\text{H}_2\text{O}$  [47].

У випадку катіону калію ( $K^+$ ) ефективний діаметр пори становить приблизно 3 Å, а цеоліт відомий як 3A.

Співвідношення Si/Al у структурі цеоліту, як правило, можна ефективно регулювати, і шляхом зміни структури Si/Al цеоліту можливий вплив на іонообмінні властивості, провідність, взаємодію цеоліту з адсорбованими молекулами та модифікацію гідрофільних або гідрофобних властивостей. Цеоліти з низьким вмістом кремнію є гідрофільними і зазвичай використовуються в якості агентів для поглинання пару, тоді як гідрофобні висококремнієві цеоліти використовуються для поглинання органічних молекул з вологого повітря або води. В принципі, зміна співвідношення Si/Al в структурі цеолітів істотно змінює адсорбційну селективність по відношенню до молекул з різною полярністю. З їх феноменальною хімічною та термічною стабільністю цеоліти можуть використовуватися як субстрат для одержання сполук та пристроїв з бажаними фундаментальними фізико-хімічними властивостями. Наприклад, неорганічні або органічні сполуки, метали та металоорганічні сполуки та їх кластери можуть бути зібрані в пори та чарунки в цеолітах. Деякі нанорозмірні частинки металів або окису металів успішно введені в печери та пори або сильно дисперговані на зовнішній поверхні цеолітів.

Цеоліти привертають все більшу увагу в сферах біологічних [48] та хімічних [49] сенсорних застосувань, а також оптичних сенсорних структур на основі явища поверхневого плазмонного резонансу [50], [51].

Безсумнівно, майбутнє нашої планети залежать від здатності виявляти небезпечні агенти (хімічні, біологічні та радіонуклідні), а також забезпечувати екологічну чистоту навколишнього середовища. Співвідношення поверхні до об'єму матеріалу різко зростає, якщо він нанорозмірний, що має значний вплив на ефективність роботи приладів (наприклад, датчиків і детекторів, що використовують нанорозмірні матеріали). Великий розмір поверхні до об'єму є вирішальним для багатьох детекторів. Оскільки цеоліт має хорошу механічну

стабільність і пористість, його можна використовувати для збільшення міцності сенсорного елемента та підвищення чутливості датчика до виявлення небезпечних речовин.

Притаманні цеолітам високі та селективні властивості поглинання до конкретного газу значно підвищують селективність зондування для данного газу. Сполука або кластер, що чутливі до газу, нанесені в пори або канали цеолітів, забезпечує його високу стійкість і максимально підвищує чутливість властивостей матеріалів.

Унікальні властивості цеоліту в поєднанні з чутливістю модуляційної поляриметрії є перспективними для створення оптичних біосенсорних систем. Знання про оптичні властивості цеолітних шарів у спектральній області UV-Vis-NIR обмежені. Застосування цеолітних матеріалів для детектування газів було розглянуто раніше [52], але не було повідомлень про використання матеріалів на основі цеоліту в поєднанні з модуляційною поляриметриєю для датчиків газу.

#### 1.4. Метод модуляційної поляриметрії

Новим етапом в застосуванні нанорозмірних оксидних матеріалів (в основному оксидів олова) стало використання оптичних способів детектування. Будучи найбільш точними і інформативними, оптичні методи сенсорики разом з тим досить матеріалозатратні. У цьому випадку на допомогу приходять системи хвилеводної передачі інформації, в якості якої виступає оптичний сигнал або поглинання, або випромінювання, або розсіювання світла, що змінюється при змінах в досліджуваному середовищі.

Сучасні дослідження показують, що в розсіянні оптичного випромінювання прозорими наноструктурованими матеріалами значну роль

відіграють резонансні процеси, обумовлені утворенням квазічастинок – плазмонів (колективних коливань електронів провідності) [53].

Явище поверхневого плазмонного резонансу (ППР) є унікальним, перш за все, тим, що воно є основою найбільш чутливих методів, які активно розробляються і застосовуються для реєстрації змін діелектричної проникності на межі розділу середовищ. З часу виявлення явища ППР інтерес до нього зростає і поступово переміщається від фундаментальних досліджень властивостей і параметрів матеріалів в бік прикладних, розвиваючись в матеріалознавчому, медичному, хіміко-біологічному та інших напрямках [54].

Плазмони збуджуються зовнішнім випромінюванням на поверхні металу, який межує з діелектриком (тверда речовина, рідина або газ). Інтерфейс з проміжними діелектричними властивостями представляється в такому випадку хвилеводом для квант-поляритонної поверхневої хвилі, резонансні характеристики якої чутливі до щонайменших змін зовнішнього середовища [55]. Отже, ППР може бути основою багатьох методик вимірювання адсорбції на поверхнях металів і різних сенсорів виду "лабораторія на чіпі".

При порушенні поверхневих плазмонів світлом (наприклад, в плівках, нанесених на призму повного внутрішнього відображення) повинні дотримуватися закони збереження енергії  $\hbar\omega_c = \hbar\omega_{II}$  ( $\omega_c$  – кутова частота світла,  $\omega_{II}$  – кутова частота плазмона) і імпульсу  $\hbar k_c = \hbar k_{III}$ , де  $k_c$  – хвильової вектор світла, а  $k_{III}$  – хвильової вектор плазмона.

Явище ППР можна спостерігати навіть там, де воно слабо реєструється з точки зору традиційних методів [56]. Порівняно новий метод реєстрації оптично анізотропних ефектів базується на поляризаційній модуляції (ПМ) електромагнітного випромінювання [57]. В одному з варіантів реалізації методу результатом вимірювання є параметр, його називають поляризаційною різницею коефіцієнтів відбиття інтенсивності ( $R$ ) випромінювань  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ , для яких вектор електричного поля хвилі відповідно перпендикулярний ( $s$ ) і

паралельний ( $p$ ) площині падіння (оптичній осі призми). Підвищена інформаційна здатність цього параметра неодноразово продемонстрована при дослідженні різноманітних ефектів амплітудної і фазової анізотропії [58, 59].

Добре відомо, що явище відбиття, в тому числі внутрішнього, в умовах якого найзручніше проводити вимірювання ППР, відповідно до формул Френеля [59], у великій мірі залежить від стану поляризації електромагнітної хвилі. Ці обставини стимулюють використання методу ПМ у вивченні нанорозмірних кластерних плівок діоксиду олова. Особливість такого типу об'єктів полягає в тому, що на відміну від нанорозмірних металевих плівок їх властивості визначаються не тільки станом поверхні зразка, а й його об'ємними особливостями.

Висновки до розділу 1.

У цьому розділі було розглянуто загальні відомості про діоксид олова та його застосування. Найширше діоксид олова застосовується в якості сенсорів газу.

Розглянуто принцип функціонування класичного резистивного сенсору газу на основі діоксиду олова  $\text{SnO}_2$  і приведено основні його особливості роботи і недоліки. Саме недоліки, такі як необхідність роботи при підвищених температурах, котра може спричинити коалесценцію та структурні зміни, що призводять до нестабільності датчика та варіації сигналу, роблять необхідним пошук і виготовлення нових типів сенсорів на основі добре вивчених матеріалів.

В якості іммобілізаційної матриці на поверхню сенсорного шару запропоновано використовувати шар цеоліту, оскільки вони здатні підвищити чутливість і селективність сенсора.

Розглянуті особливості модуляційної поляриметрії як оптичного методу для дослідження змін параметрів нанорозмірних оксидних матеріалів при детектуванні газів і біологічних об'єктів в рідкому і газоподібному середовищах. Продемонстровано, що модуляційна поляриметрия, зважаючи на його чутливість, є привабливим методом для створення оптичних сенсорів на основі шарів оксиду олова  $\text{SnO}_2$ .

## РОЗДІЛ 2

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇЇ ОСОБЛИВОСТІ.

## 2.1. Оптичні поляризаційні ефекти

Згідно роботи [17] основні оптичні поляризаційні ефекти можна класифікувати за чотирма признаками, як показано на рис. 2.1 де  $\kappa_{\parallel,\perp}$ ,  $n_{\parallel,\perp}$  – показники поглинання і заломлення для поздовжнього і перпендикулярного напрямку падіння відносно оптичної осі, а  $\kappa^+ \text{ } ^-$ ,  $n^+ \text{ } ^-$  – ліво- та правоциркулярних видів поляризації.

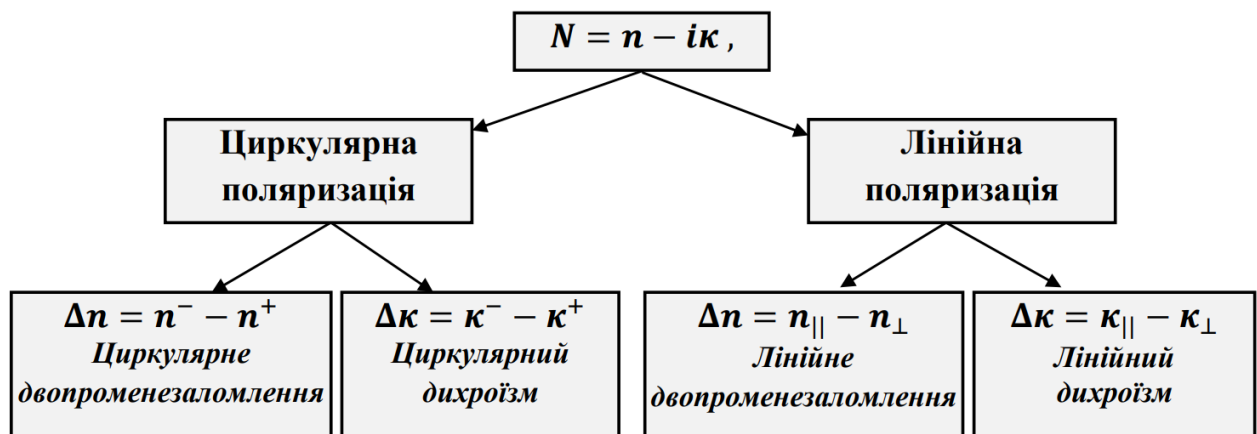


Рисунок. 2.1. Класифікація оптичних поляризаційних ефектів.

Як відомо з літератури, будь-яка електромагнітна хвиля з еліптичною поляризацією може бути представлена у вигляді чотирьох компонентів вектора Стокса (2.1): інтенсивністю випромінювання –  $I$ , двома лінійними –  $Q$  та  $U$ , та циркулярною –  $V$  компонентами, безпосереднє вимірювання котрих називають *поляризаційним аналізом* [61]:

$$S = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Для трьох компонентів вектора Стокса  $[Q \ U \ V]$  можна задати ортогональне представлення на сфері Пуанкаре, яка зв'язана з її центром за допомогою променя. Значення векторів Стокса розташовуються в діапазоні від -1 до 1, а їх середнє геометричне є діагоналлю паралелепіпеда  $I^2 = Q^2 + U^2 + V^2$ , завжди дорівнює одиниці [62]. Виразивши компоненти вектора Стокса через компоненти хвилі матимемо:

$$\begin{aligned} I &= E^2 = E_x^2 + E_y^2; \\ Q &= E_x^2 - E_y^2; \\ U &= 2E_x E_y \cos \Delta\phi = I \cos \Delta\phi; \\ V &= 2E_x E_y \sin \Delta\phi = I \sin \Delta\phi; \\ \Delta\phi &= \phi_x - \phi_y \end{aligned} \quad (2.2)$$

де  $E_x, E_y$  – лінійні ортогональні компоненти, на які розкладається вектор  $E$  електромагнітної хвилі;  $\phi$  – різниця фаз ортогональних лінійних компонент хвилі  $\phi_x$  і  $\phi_y$ .

Повне внутрішнє відбивання, яке можна спостерігати використовуючи геометрію Кречмана для реєстрації ППР, належить до поляризаційно-залежних ефектів, навіть якщо матеріал, що відбиває випромінювання не є анізотропним. Це можна пояснити амплітудною анізотропією внутрішнього відбивання, яка виникає внаслідок різниці в коефіцієнтах відбивання для  $s$ - та  $p$ -поляризованого випромінювання [63].

## 2.2. Метод модуляційної поляриметрії.

Модуляційною поляриметриєю (МП) можна назвати такий вплив на електромагнітне випромінювання, при якому не змінюються такі параметри випромінювання як інтенсивність, хвильовий вектор, частота і фаза, в той час як модулюються лише параметри ортогонально-поляризованих складових (амплітуда і фаза) [64]. Такого впливу можна досягти або зміною поляризаційних параметрів шляхом зсуву фаз між ортогональними складовими лінійно-поляризованої хвилі (зсувом кута еліптичності), або перетворення шляхом зміни зсуву фаз між ліво- та правоциркулярними компонентами лінійно-поляризованої хвилі (кута орієнтації еліпса поляризації) [65]. Можна сказати, що згідно другого принципу електрична компонента постійно осцилює між положеннями  $\rho$  зірницею в  $90^\circ$ .

Невід'ємним елементом методу модуляційної поляриметрії є *модулятор поляризації*, принцип роботи якого засновується на фотопружному ефекті [65]. Суть фотопружного ефекту полягає у виникненні подвійного променезаломлення в речовині, що знаходиться під дією спрямованого механічного напруження. Іншою ілюстрацією фотопружності може бути зміна параметрів еліпсоїда Френеля та його орієнтації. Наслідком індукованої одновісної деформацією анізотропії діелектричних властивостей є поява чи зміна різниці фаз між двома лінійними ортогональними компонентами лінійно поляризованого світла, що розповсюджується в прозорому матеріалі. Для використання цього ефекту в основі функціонування модулятора поляризації необхідно отримувати зсув фаз у чверть або половину довжини хвилі видимого чи ближнього інфрачервоного діапазону. Досвід свідчить, що досягнення вказаної умови здійснюється зусиллям значно меншим руйнівного практично у всіх прозорих в оптичному діапазоні матеріалах.

Добротність фотопружних матеріалів (відносна ширина частотної смуги  $\Delta\omega/\omega_0$ ) знаходиться в діапазоні  $10^2 - 10^4$  при коливаннях в акустичному

діапазоні до 100 кГц. Акустична хвиля, що поширюється у твердому тілі, створює пружні деформації в напрямку розповсюдження, що приводять до направленої зміни показників заломлення, тобто до появи штучної анізотропії.

Найбільш ефективна конструкція фотопружного модулятора поляризації, що вперше було застосовано в методі модуляційної еліпсометрії, показана на рис. 2.2.

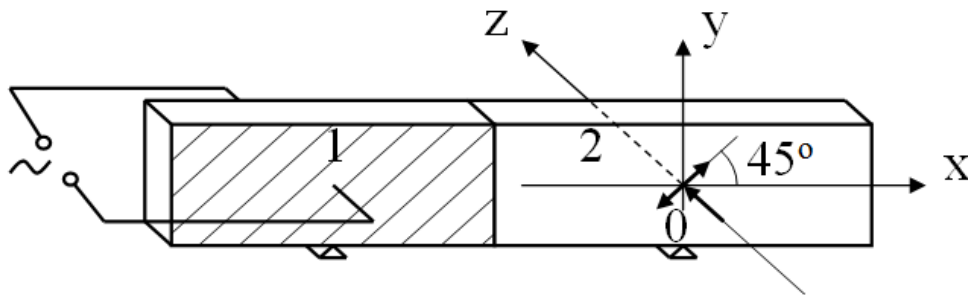


Рисунок. 2.2. Конструкція модулятора поляризації. 1 – п'єзрезонатор (кристалічний кварц); 2 – динамічна фазова пластинка (скло, плавлений кварц тощо). Азимут електричного поля хвилі, що модулюється, становить  $45^\circ$  відносно напрямку акустичної хвилі стискання-розтягування[64].

Модулятор має найменшу кількість з'єднань і складається із двох пластинок. Перша з них виготовлена із кристалічного кварцу, а її кристалографічна орієнтація визначається стандартним терміном X-зріз (гексагональна вісь кристалу паралельна осі у рис. 2.3). Пластинка виконує роль електромеханічного резонатора, у якого основним типом коливань є поперечна мода. Розмір резонатора в напрямку коливань дорівнює половині довжини акустичної хвилі в цьому напрямку на резонансній частоті. Цей розмір пов'язаний з відстанню між боковими електродами і визначає частоту власних коливань. До резонатора на акустичному контакті приєднана оптично ізотропна пластинка, що під впливом одноосьової деформації стискання-розтягування стає фазовою зі змінною величиною фазового зрушення. Ця пластинка виготовляється з ізотропного матеріалу, що прозорий у відповідному діапазоні довжин хвиль.

Матеріал, обраний для виготовлення активного елемента модулятора, повинен мати якомога більші значення показника заломлення і фотопружної константи  $C$  ( $C = \xi_{\lambda} * \varepsilon$ , де  $\varepsilon$  – тензор діелектричної проникності,  $\xi_{\lambda}$  – тензор деформації). Перерахованим умовам, які суперечливі й несумісні в одному матеріалі, найбільш повно відповідає *плавлений кварц*. Вирішальним аргументом у цьому випадку є те, що оптична прозорість цього матеріалу добре збігається зі спектральним діапазоном фундаментального поглинання в таких напівпровідниках, як германій, кремній, арсенід галію. Розміри поперечного зрізу фазової пластинки, виходячи з умов приєднання, такі ж, як і в резонатора. А довжина пластинки повинна дорівнювати половині довжини хвилі звуку на частоті резонансу, швидкість якої в плавленому кварці є ізотропною. Власні частоти резонатора й фазової пластинки повинні бути однаковими, однак на практиці вони відрізняються через помилки визначення швидкостей звуку в речовинах, з яких виготовлені пластинки, і через неточності у виготовленні елементів. Досвід свідчить, що величина різниці у власних частотах кожного із елементів на рівні 100 Гц практично не впливає на величину добротності, якщо резонансна частота становить величину  $5 * 10^4$  Гц. Клей, яким з'єднуються елементи модулятора, також не впливає на добротність резонансної системи, оскільки границя між її елементами припадає на вузол стоячої хвилі деформації.

Принцип функціонування модулятора можна пояснити так: на п'єзорезонатор (кварц) 1 подається змінна напруга в 100 В і частотою 50 кГц, що викликає модуляцію розміру пластинки в ортогональному напрямку відносно електродів, як наслідок цього розтягується або стискується вже оптично-прозора пластина (плавлений кварц). Розмір обох пластин однаковий і рівний половині довжини акустичної хвилі в матеріалі, що дозволяє створити в резонаторі стоячу хвилю стиснення розтягування. Результатом цього є змінна деформація пластинки 2, що в свою чергу створює еліптичну індикатрису

показника заломлення. Оптичні вісі пластинки і індикатриси збігаються і за один період коливань вони змінюють своє положення на  $90^\circ$ .

Модулятор поляризації здатен виступати в якості чверть або півхвильової фазової пластинки, в залежності від значення індукованого двоприменезаломлення ( $\Delta n$ ), що визначає зсув фаз між двома ортогональними складовими випромінювання. На рис. 2.3 величини фазового зсуву та сигналів фотодетектора поряд зі станами поляризації вихідного випромінювання показані як функції часу. З точки зору величини механічної напруги  $\sigma$  в точці 0 (див. рис. 2.2) та викликаного нею величини фазового зсуву  $\delta$  вони згруповані в дві колонки. Ліва колонка графіків рис. 2.3 відповідає умові чверть, а права – умові півхвильової пластинки.

Діаграми перетворення та еволюції станів поляризації стають зрозумілими, якщо нагадати, що модулятор, як чверть хвильова фазова пластинка, при максимальній деформації перетворює лінійно поляризоване світло, азимут якого встановлено під кутом  $45^\circ$  до його осей, в циркулярно поляризоване або навпаки. Останнє зображено на рис. 2.3(б), де циркулярно поляризоване випромінювання в початковому стані перетворюється в лінійно поляризоване в моменти часу, коли зрушення фази досягає умови  $\delta = \pi/2$ . На протязі одного періоду ця умова здійснюється двічі в моменти часу  $t = T/4$  та  $t = 3T/4$ , коли деформації активної пластинки стискання та розтягування набувають максимального значення. Оскільки орієнтація еліпсоїду Френеля у ці моменти часу відрізняється зміною положення швидкої осі на  $90^\circ$ , то і азимуту поля хвилі ортогональні один відносно другого.

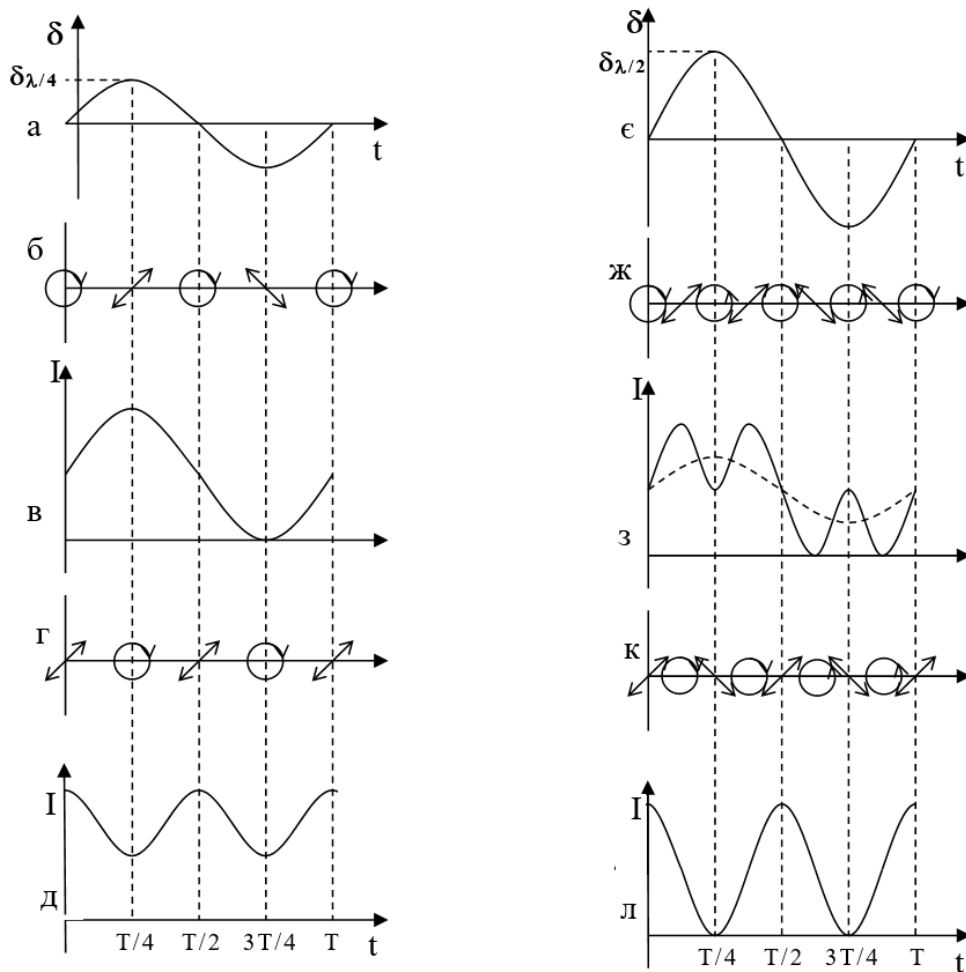


Рис. 2.3. Динаміка величини фазового зсуву  $\delta$  в точці 0 фазової пластинки модулятора (а,є); станів поляризації випромінювання на виході із модулятора (б,г,ж,к) та сигналів фотодетектора (в,д,з,л) при функціонуванні модулятора поляризації в режимах пів- (права) та чвертьхвильової (ліва) фазової пластинки, а також при лінійному (г,к) та циркулярному (б,ж) початковому стані поляризації.

Якщо на шляху випромінювання розмістити лінійний поляризатор так, щоб його вісь збігалася з азимутом поля хвилі при  $t = T/4$ , то фотодетектор генеруватиме в цей час максимальний фотосигнал, а в залежності від часу він матиме вигляд характеристики, що наведена на рис.2.3(в). Як видно з рисунка, частота генерованого сигналу та його фаза збігається з частотою та фазою модулятора. Зміна азимуту поляризатора на  $90^\circ$  у даному випадку так і у всіх інших не призводить до зміни амплітуди генерованого фотодетектором сигналу, а тільки до зміни його фази на  $180^\circ$ .

Використовуючи ці ж самі міркування до варіанту з лінійною поляризацією в початковому стані отримуємо її еволюцію, що зображена на рис. 2.3(г) та відповідний їй сигнал фотодетектора рис. 2.3(д). Особливістю динаміки сигналу є подвійна його частота порівняно з резонатором, а також недостатня глибина модуляції лінійно поляризованого випромінювання, яка відбувається в чверть хвильовому режимі функціонування модулятора.

Таким же чином проводиться розгляд правої колонки рис. 2.3 (є,ж,з,к,л), що ілюструють функціонування модулятора в півхвильовому режимі. Перший із них (є) відображає динаміку протягом одного періоду величину фазового зрушення, коли його максимальне  $\delta_{\lambda/2}$  відповідає умові півхвильової фазової пластинки. Якщо на модулятор спрямовується циркулярно поляризоване випромінювання (припустимо, що кінець електричного вектора обертається по годинниковій стрілці), то в моменти часу, коли  $\delta = \pm\delta_{\lambda/2}$ , права циркулярна поляризація перетвориться в ліву циркулярну поляризацію (рис. 2.3 (ж)). Це перетворення відбувається таким чином, що права циркулярна поляризація стає спочатку поступово через праву еліптичну поляризацію лінійною, а потім лінійна перетвориться через ліву еліптичну поляризацію в ліву циркулярну. Перетворення циркулярно поляризованої хвилі в лінійну ортогональну циркулярну й назад відбувається двічі на протязі періоду. Причому, знак механічної напруги впливає тільки на поляризацію хвилі в проміжних станах, а точніше на азимут еліптично та лінійно поляризованих станів. Коли на модулятор падає лінійно поляризоване світло (рис. 2.3(к)), маємо схожу ситуацію. Лінійна поляризація через еліптичну перетворюється в циркулярну, а потім знову через еліптичну, але вже з азимутом перпендикулярним відносно азимуту початкової хвилі в лінійну, азимут якої є ортогональним початковому стану. Як і у попередньому випадку, перетворення лінійно поляризованої хвилі в ортогональну і знову в лінійну відбувається двічі на протязі періоду.

### 2.3. Основні принципи роботи експериментальної установки та її схема.

За допомогою метода МП можна врахувати взаємодію двох ортогональних компонентів  $s$  та  $p$  падаючого випромінювання з досліджуваними зразками в реальному часі, що є найпривабливішою особливістю МП, або, за необхідності, можна виміряти значення для кожної компоненти окремо. Схема в якій реалізується обидва варіанти вимірювання зображена на рис. 2.4.

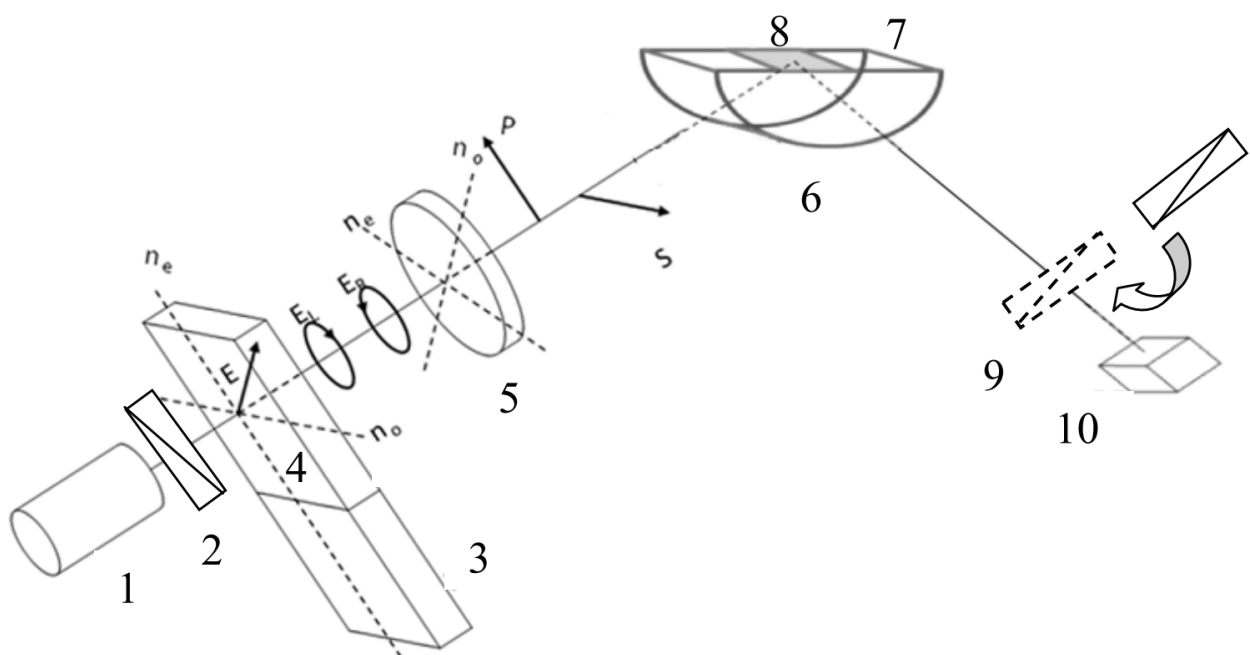


Рисунок. 2.4. Спрощена оптична схема експериментальної установки для вимірювання поляризаційної різниці  $\rho$  коефіцієнтів внутрішнього відбивання  $s$ - та  $p$ -поляризованого випромінювання [64, 66].

Метод МП враховує одночасну взаємодію  $s$ - та  $p$ -поляризованого випромінювання з досліджуваними об'єктами, що є головною перевагою методу, або, при необхідності, дає можливість вимірювання кожної характеристики окремо. Реалізація обох випадків [64,66] наведена на рис. 2.4 у спрощеному (схематичному) вигляді.

Принцип роботи установки можна описати так [66, 67]: з дифракційного монохроматора (МДР) випромінювання з лінійною поляризацією (1) проходить через поляризатор (2) і потрапляє на фотопружний модулятор з аморфного кварцу (4). Фотопружний модулятор поляризації (ФМП), розташовується на оптичній осі зі досліджуваним об'єктом (8). Під дією напруги п'єзоелектричний резонатор (3) викликає пружну деформацію в пластинці аморфного кварцу (4), в результаті чого вона поводить себе як чвертьхвильова фазова пластинка. Поляризатор (2) орієнтує випромінювання так, що вектор лінійної поляризації утворює кут  $45^\circ$  з обома оптичними осями фазової пластинки (4). Як наслідок, лінійне випромінювання на виході фазової пластинки перетворюється у циркулярне. Далі завдяки чвертьхвильовій фазовій пластинці (5) випромінювання знову стає лінійно поляризованим, але його напрямок збігається з бісектрисою кута між осями ( $n_o$  та  $n_e$ ) фазової пластинки, котра перетинає I і III квадранти. Далі цю чвертьхвильову пластинку обертають до співпадіння вищезгаданої бісектриси з напрямком  $s$ -компоненти випромінювання. При зміні знаку напруги на п'єзоелектричній пластинці (3) стане протилежним за знаком, пластинка (4) розтягнеться і оптичні вісі  $n_o$  і  $n_e$  змінять значення на протилежні. В результаті цього, після проходження фазової пластинки напрямок обертання циркулярно поляризованої хвилі зміниться на протилежний. В цьому випадку перетворення циркулярно поляризованого випромінювання фазовою пластинкою (5) призведе до зміни поляризації на лінійну орієнтовану по бісектрисі, що лежить в II і IV квадрантах, тобто на таку, яка відповідає напрямку  $p$ -компоненті.

Після проходження через ФМП випромінювання потрапляє на досліджуваний зразок (8), котрий розташовано на пласкій грані (7) напівциліндра (6). Таким чином на зразок по чергово падають хвилі  $s$ - та  $p$ -поляризації з частотою, що відповідає частоті модуляції.

Випромінювання після проходження модулятора (ФМП) спрямовувалося на досліджуваний зразок (8), розміщений на робочій поверхні (7) напівциліндра

(6). На зразок (8) по чергово (з частотою модуляції) потрапляє перпендикулярне та паралельне відносно площини падіння випромінювання. Беручи до уваги, що для  $s$ - та  $p$ - компоненти поляризованого випромінювання значення коефіцієнтів відбивання  $R_p^2$  та  $R_s^2$  відрізняється, то за допомогою фотодетектора (10) та селективного вольтметра з синхронно-фазовим детектуванням, можна вимірювати сигнал, що пропорційний їх різниці:

$$\Delta I = (R_s^2 - R_p^2) \sin(\omega t). \quad (2.3)$$

Отже генерований фотодіодом сигнал на частоті модуляції буде рівний різниці інтенсивностей відбитих  $s$ - та  $p$ -компонент, який ще називають параметром поляризаційної різниці  $\rho$ , зміст якого аналогічний  $Q$ -компоненті вектора Стокса як різниці інтенсивності паралельної і перпендикулярної лінійних синфазних хвиль.

За необхідності дискретної реєстрації інтенсивності  $s$ - або  $p$ - поляризованого випромінювання потрібно ввести в оптичну схему рис.2.4. додатковий лінійний поляризаційний фільтр (9) на шляху відбитого від зразка випромінювання, з метою відсікання небажаної компоненти.

Для отримання адекватних результатів отримані характеристики поляризаційної різниці  $\rho(\lambda, \theta)$  необхідно нормувати на величину інтенсивності джерела випромінювання (галогенової лампи КГМ-150). Зняття спектральної характеристики інтенсивності виконується при відсутності зразка.

Схема експериментальної установки для отримання характеристик поляризаційної різниці  $\rho$  або  $V$ -компоненти вектора Стокса в залежності від довжини хвилі або кута падіння випромінювання зображена на рис.2.5 [68]. Джерелом лінійно поляризованого випромінювання служить комбінація галогенної лампи КГМ-150, монохроматора МДР-4 та поляризатора. Монохроматор має діапазон довжин хвиль

вихідного випромінювання  $400 \div 1000$  нм з мінімальною інтенсивністю  $1 \cdot 10^{12}$  кв·см<sup>2</sup>/сек при ширині щілини 0.1 мм. В якості монтажної основи для напівциліндру (6) з досліджуваним зразком (7) виступає столик гоніометр, який обертається навколо осі кроковим двигуном КД або мікрометричним барабаном. Обертаючи напівциліндр навколо вертикальної вісі столика можна контролювати кут  $\theta$ , під яким випромінювання падає на зразок (8) для виникнення поверхневого плазмонного резонансу.

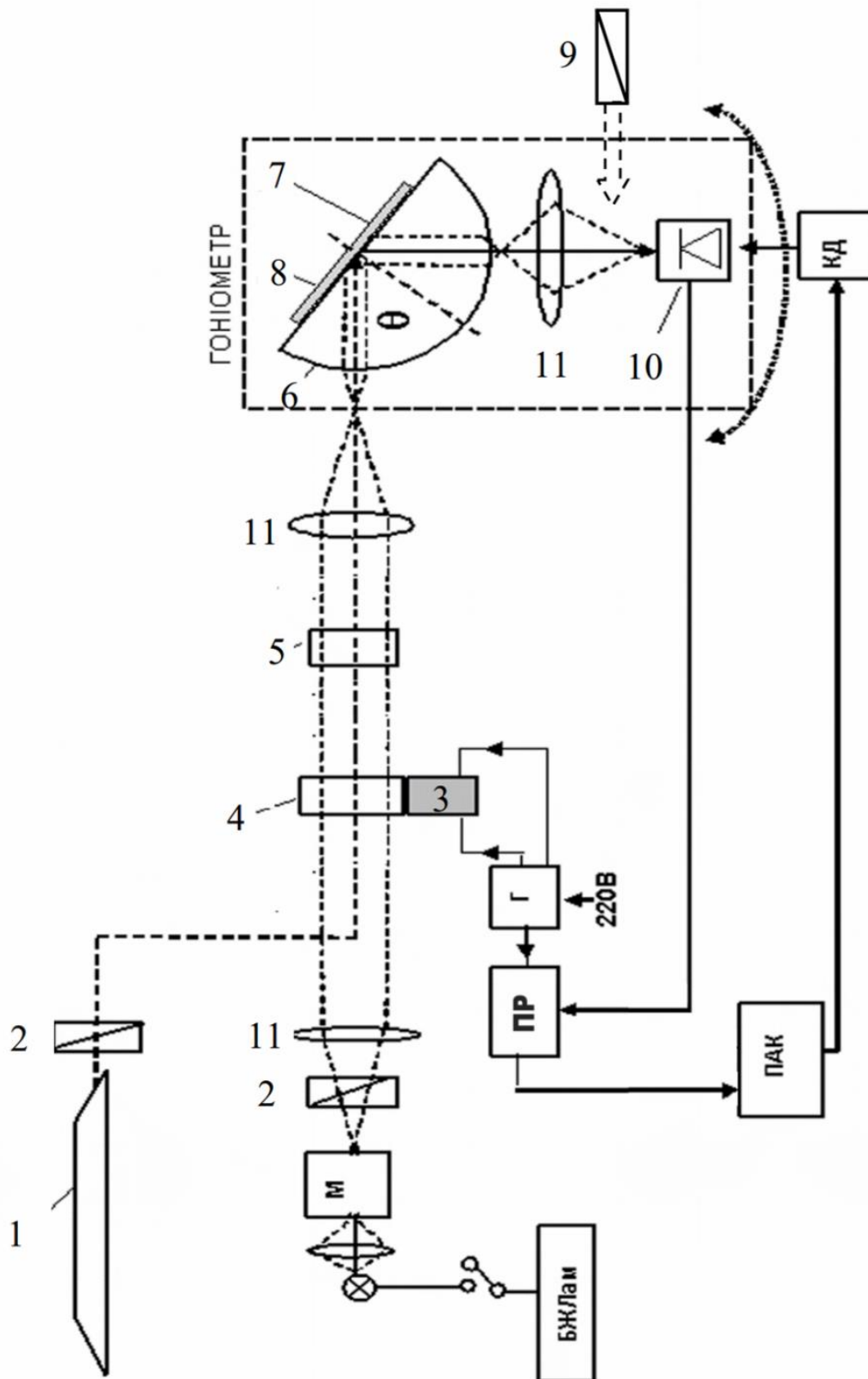


Рисунок 2.5. Узагальнена схема експериментальної установки для вимірювання кутових і спектральних характеристик внутрішнього відбивання та поляризаційної різниці  $\rho$  із застосуванням модуляційної поляриметрії [68].

Таблиця 2.1.

Позначення на схемі Рис. 2.5

1.	Джерело випромінювання	Лазер ЛГН-113, довжина хвилі випромінювання $\lambda = 0.63$ мкм, виготовлення підприємства «Укрлазер»
2.	Поляризатор	поляризатор Рітера-Франка з ісландського шпату
3-4.	Фотопружний модулятор	дві частини фотопружного модулятора поляризації. Основні параметри: – спектральний діапазон випромінювання – 400 - 1200 нм; – резонансна частота модуляції – 50 кГц; – глибина модуляції – 90 град; – відносна величина модуляції інтенсивності світла $10^{-4}$ ; – напруга живлення резонатора при глибині модуляції $\delta = \pi/2 - 40 \div 50$ В; – розмір резонатора $10 \times 15 \times 45$ мм; – розмір активного елемента $10 \times 15 \times 50$ мм
5.	Фазова пластинка	Статична чвертьхвильова фазова пластинка
6.	Напівциліндр	Виготовлений із скла К-8 (плавлений кварц) традиційними методами оптичного виробництва, діаметр циліндра 42 мм, оптична однорідність і відбиваюча поверхня циліндра виконані таким чином, що внутрішні напруження і двопроменезаломлення, наведені технологічними процесами при виготовленні циліндра, знаходяться у межах, коли на 1 см товщини набігає різниця фаз між хвилями $\perp$ та $\parallel$ поляризації не більше $10^{-4}$ рад

		на довжині хвилі $\lambda = 630$ нм ( $n=1.4571$ )
7.	Робоча поверхня призми	
8.	Досліджуваний зразок (плівка)	
9.	Поляризатор	Опціональний поляризатор Рітера-Франка, який може бути доданий у оптичну схему для вимірювання окремих компонент випромінювання
10.	Фотоприймач	Фотодіод ФД-9К (кремнієвий)
11.	Лінзи	

**Позначення:**

$\theta$  – кут падіння світла;

*БЖЛам* – блок живлення лампи КГМ-150, напруга 24 В струм 6 А;

*М* – монохроматор МДР-4 з робочим діапазоном  $\lambda = 400-2000$  нм;

*ПР* – прилади реєстрації;

*Г* – генератор живлення модулятора поляризації з електричною напругою 100 В з частотою 50 кГц;

*КД* – кроковий двигун, 1 крок = 1.56 сек. ;

*ПАК* – програмно-апаратний комплекс.

Фіксація поляризаційної різниці  $\rho$  і  $V$ -компоненти вектора Стокса здійснювалася за допомогою селективних нановольтметрів Unipan типу 237 та lock-in нановольтметр Unipan типу 232В (Рис. 2.6).

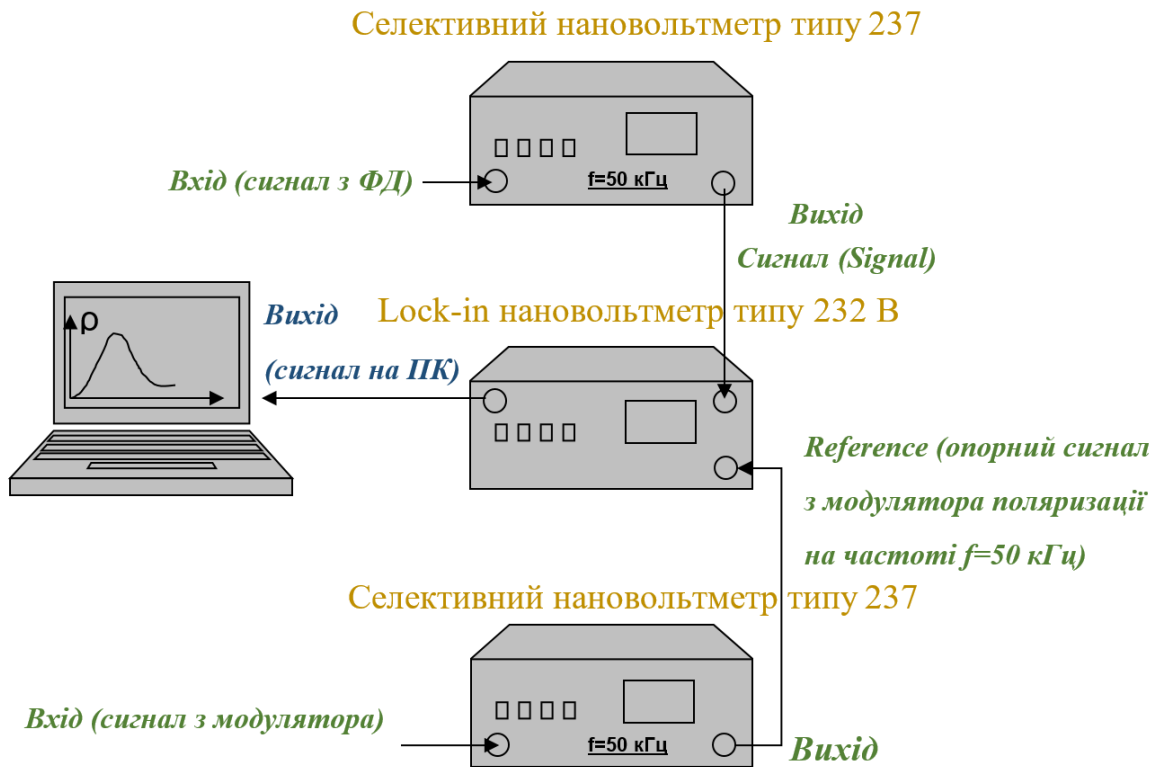


Рисунок. 2.6 Блок-схема реєстрації інтенсивності параметра поляризаційної різниці.

На вхід Unipan типу 237 потрапляє сигнал з фотодіода з частотою 50 кГц, після чого він виводиться на вхід синхронно-фазового нановольтметра. На вхід іншого Unipan типу 237 подається сигнал з генератора Г, який на частоті модуляції виводиться на опорний канал (Reference) синхронно-фазового нановольтметра. Після чого сигнал фіксується на lock-in нановольтметрі на частоті модуляції, котра має значно менше значення ніж власні шуми системи. Частоти вимірюваного сигналу і опорного сигналу модулятора дорівнюють одна одній. Фінальним кроком реєстрації сигналу є виведення сигналу з lock-in нановольтметра на вхід програмно-апаратного комплексу ПАК, який виконує функції обробки і запису отриманих даних.

Програмно-апаратний комплекс керування експериментальною установкою [68].

Основним призначенням програмно-апаратного комплексу є автоматичне керування гоніометричною і монохроматорного блоків з використанням інтерфейсу персонального комп'ютера для автоматизації і пришвидшення проведення вимірів спектрів у діапазоні кутів від 0 до 180° і довжин хвиль від 400 до 2000 нм.

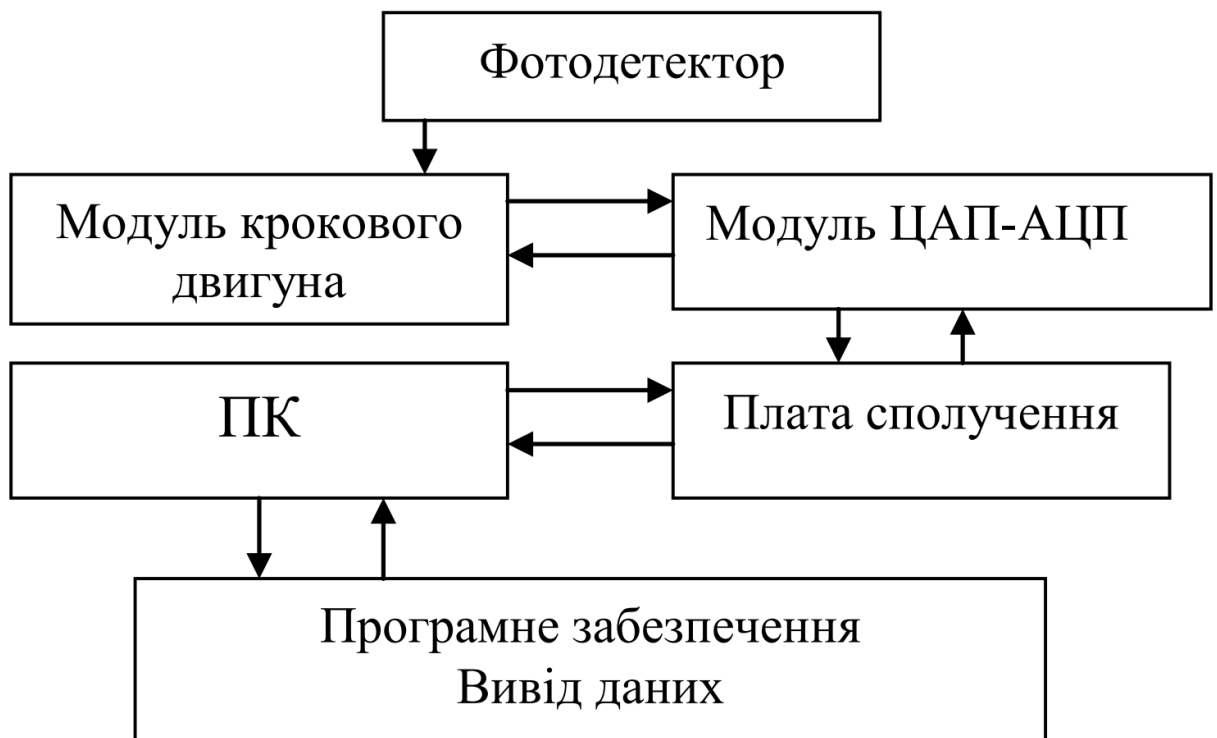


Рис.2.7. Блок-схема програмно-апаратного комплексу (ПАК).

Функціональними елементами ПАК є плата з'єднання з ПК, цифро-аналогового (ЦАП) і аналого-цифрового (АЦП) перетворювачів, модуля керування кроковим двигуном з функцією одночасної реєстрації сигналу з фотодіода, програмного забезпечення комплексу. Блок схема комплексу наведена на рис. 2.7. Плата сполучення вбудована в системний блок ПК і

встановлює підключення до зовнішніх пристроїв, (ЦАП-АЦП) забезпечує перетворення аналогових сигналів у цифрові для реєстрації сигналів, а також перетворення цифрових сигналів ПК в аналогові для контролю над зовнішніми пристроями. Модуль керування кроковим двигуном живиться від електричної мережі і забезпечує контроль параметрів гоніометра і монохроматора в ручному режимі (увімкнення, зупинка КД, вибір швидкості й обертання вперед і назад по шкалі) або контроль КД безпосередньо з ПК. Програмне забезпечення дозволяє отримувати спектрограми гоніометру і монохроматора автоматичному режимі (з ПК) зі збереженням характеристик у виді текстових таблиць з розширенням «dat», що спрощує подальшу обробку в програмі “ORIGIN”.

#### 2.4. Схема для реєстрація V-компоненти вектора Стокса

Оптична схема установки для реєстрації внутрішнього відбиття V-компоненти векторі в геометрії Кречманна показана на рис. 2.8. Це портативний модуляційний поляриметр було розроблено в лабораторії модуляційно-поляризаційної спектроскопії [74].

В якості джерела випромінювання був використаний напівпровідниковий GaAs лазер з довжиною хвилі  $\lambda = 650$  нм. Азимут лінійно поляризованого випромінювання  $E$  встановлюється під кутом  $45^\circ$  щодо осей модулятора. Отже, значення ортогональних компонентів лінійно поляризованої хвилі ( $E_s$  і  $E_p$ ) стають рівними. Значення  $45^\circ$  між азимутом поляризації та оптичною осі модулятора є оптимальним за рахунок ефективного перетворення стану поляризації. У цьому випадку модулятор являє собою динамічну фазову пластинку [75], в якій оптична анізотропія стискування-розтягування здійснюється приєднаним кварцовим (кристалічним) резонатором.

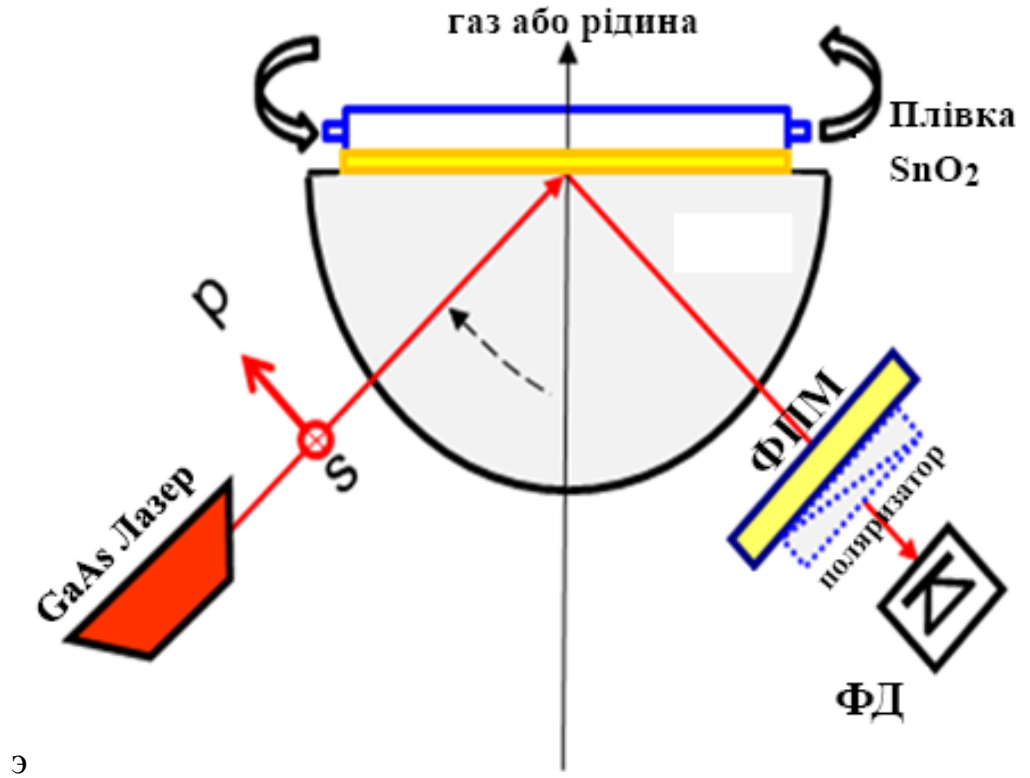
Як показано на рис. 2.8, фотоеластичний модулятор поляризації (ФПМ) в поєднанні з лінійним поляризатором слугують аналізатором поляризації. Ці оптичні елементи розташовані позаду досліджуваного зразка.

Досліджені зразки розташовувалися на скляному напівциліндрі внутрішнього відбиття з показником заломлення  $n_{\text{скла}} = 1.45$ , на якому лінійно поляризоване лазерне випромінювання впало з азимутом хвильового поля  $45^\circ$  відносно площини падіння. Коли ця хвиля відбивається від поверхні робочої призми завдяки різним коефіцієнтам відбиття для s- і p-поляризованого світла (як для амплітуди, так і для фази), вона перетворюється в еліптично поляризовану. Стан еліптично поляризованої відбитої хвилі аналізується модулятором поляризації у поєднанні з лінійним поляризатором. Приведений сигнал записується фотоприймачем (ФД). Цей сигнал зареєстрований селективним підсилювачем, оснащеним детектором Lock-in, налаштованим на частоту модуляції ( $f = 200$  кГц).

У цьому випадку кругова поляризація характеризується значенням сигналу на виході фотоприймача  $V(\theta) = E_s \cdot E_p \cdot \sin\Delta$ . Цей сигнал визначається різницею фаз  $\Delta$  між ортогональними компонентами  $E_s$  і  $E_p$  та їх скалярним добутком.

Використання формул Френеля для багатосарової структури [76] та матричного формалізму на основі вектора Стокса та відповідної матриці Мюллера  $4 \times 4$  для кожного оптичного елемента [77, 78] геометрії Кречманна дозволяє досліджувати зміни в стан поляризації випромінювання, що проходить через всі оптичні елементи.

a)



э

б)

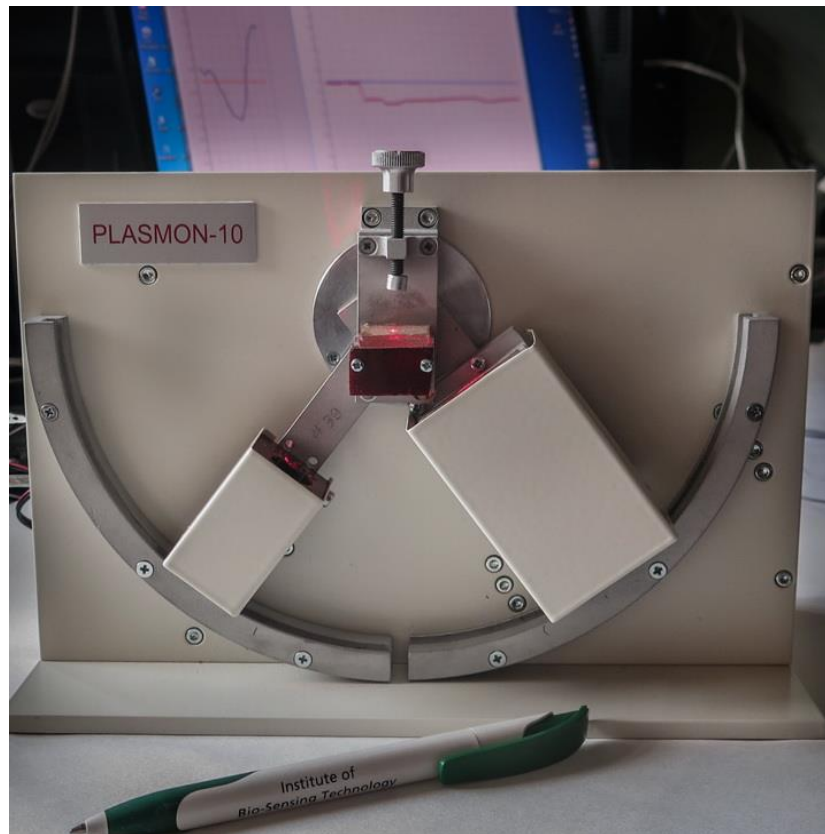


Рис. 2.8. Оптична схема (а) та зображення (б) портативного пристрою для дослідження параметрів внутрішнього відбивання [79].

### 2.5. Параметр поляризаційної різниці.

В найпростішому випадку явище ППР спостерігається при розповсюдженні випромінювання через як мінімум трьохшарове середовище: середовище 0 – скло з показником заломлення  $N_0$ , що має більшу густину ніж повітря; середовище 1 – плівка металу, сильно легованого напівпровідника або нанокompозиту з комплексним показником заломлення  $N_1=n+ik$ ; середовище 2 – зазвичай повітря з показником заломлення  $N_2$  [64].

Для опису цього явища використовують формалізм рівнянь Френеля, причому амплітудні коефіцієнти відбивання для  $s$ - та  $p$ -поляризованого випромінювання виражають як

$$r_{p01} = \frac{N_1 \cos(\theta_0) - N_0 \cos(\theta_1)}{N_1 \cos(\theta_0) + N_0 \cos(\theta_1)}; \quad r_{p12} = \frac{N_2 \cos(\theta_0) - N_1 \cos(\theta_2)}{N_2 \cos(\theta_0) + N_1 \cos(\theta_2)}; \quad (2.4)$$

$$r_{s01} = \frac{N_0 \cos(\theta_0) - N_1 \cos(\theta_1)}{N_0 \cos(\theta_0) + N_1 \cos(\theta_1)}; \quad r_{s12} = \frac{N_1 \cos(\theta_1) - N_2 \cos(\theta_2)}{N_1 \cos(\theta_1) + N_2 \cos(\theta_2)}; \quad (2.5)$$

де  $\theta_0, \theta_1, \theta_2$  – кути розповсюдження світла в середовищі 0, 1 та 2 відповідно, які задовольняють наступним співвідношенням:

$$\theta_1 = \arcsin\left(\frac{N_0 \sin(\theta_0)}{N_1}\right); \quad \theta_2 = \arcsin\left(\frac{N_0 \sin(\theta_0)}{N_2}\right). \quad (2.6)$$

Для визначення зміни станів поляризації по мірі проходження через шари та відбивання від них на границях користуються розрахунками з використанням формалізму матриці розсіювання [69]:

$$M_j = I_{j01} L_1 I_{j12}, \quad (2.7)$$

де  $j = s, p$ ;  $I_{j01} = \begin{vmatrix} 1 & r_{j01} \\ r_{j01} & 1 \end{vmatrix}$ ,  $I_{j12} = \begin{vmatrix} 1 & r_{j12} \\ r_{j12} & 1 \end{vmatrix}$  — матриці межі поділу між середовищами 0 – 1 та 1 – 2 відповідно;

$L_1 = \begin{vmatrix} e^{-i\beta} & 0 \\ 0 & e^{i\beta} \end{vmatrix}$  — матриця плівки, де  $\beta$  – визначає зміну фази, яку набуває відбита в плівці хвиля при одноразовому проходженні між границями 0 – 1 та 1 – 2:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 (\sin(\theta_0))^2}. \quad (2.8)$$

В такому представленні амплітудні коефіцієнти відбивання електромагнітного випромінювання  $s$ - та  $p$ -поляризації визначатимуться елементами першого стовпця матриці розсіювання:

$$R_p = \frac{M_{p(2,1)}}{M_{p(1,1)}}, \quad R_s = \frac{M_{s(2,1)}}{M_{s(1,1)}}. \quad (2.9)$$

$M_{p(2,1)}$ ;  $M_{p(1,1)}$ ;  $M_{s(2,1)}$ ;  $M_{s(1,1)}$  – відповідні елементи матриць для  $s$ - та  $p$ -поляризації.

Отже, вираз для величини *поляризаційної різниці* коефіцієнтів відбивання випромінювання  $s$ - та  $p$ -поляризації, якою оперує метод МП, записується у вигляді:

$$\rho = |R_s|^2 - |R_p|^2 \quad (2.10)$$

## 2.6. Аналіз похибок.

Для більш повного розуміння отриманих даних варто оцінити абсолютне і відносне значення похибок, а також їх походженн. В якості приладів вимірювання під час експерименту використовувалися вимірювальні мікровольтметри [68]: селективні підсилювачі сигналу фотодіоду (тип 237) та lock-in нановольтметр (типу 232В). Згідно паспортних даних для цих приладів абсолютна похибка складає 1% від вимірюваної величини. Наступним вимірювальним елементом є сам Si- фотодіод, для якого похибка чутливості, (калібрування було виконано на еталонних діодах у ВНИИТ м. Москва), складає 2%. Таким чином загальна абсолютна похибка вимірюваної величини, наприклад коефіцієнту відбивання, може бути не

менше 3%. Ця величина є гранично можливою абсолютною точністю величин, які могли би бути вимірними використаним у роботі методом.

Однак, для оцінки точності вимірювань, проведених в даній роботі, більш доцільно використовувати значення відносної похибки. Визначення коефіцієнтів відбивання проводиться через вимірювання сигналу фотодіода  $I$ :

$$I = S \cdot R \cdot G_{in} \quad (2.11)$$

де  $S$  – чутливість фотодетектора,  $R$  – коефіцієнт відбивання,  $G_{ref}$  – інтенсивність відбитого випромінювання.

Із співвідношення 2.11 визначається вимірювана величина  $R$ , якщо відома величина  $G_{in}$  – інтенсивність зондуючого випромінювання  $I = S \cdot G_{ref}$ , тобто

$$R = \frac{I}{S \cdot G_{in}} = \frac{G_{ref}}{G_{in}} \quad (2.12)$$

Таким чином похибка отриманої величини в абсолютному значенні згідно теорії похибок зростає, а у відносному – зменшується за рахунок скорочення тих самих похибок.

Проаналізуємо такі параметри, як співвідношення сигнал/шум та величину довготривалих нестабільностей, що є найбільш суттєвим з точки зору достовірності отриманих результатів. Для цього слід порівняти величини корисного сигналу та сигналів, що відповідають шумам. У нашому випадку рівень шуму фотодетектора, що складається з власних

нестабільностей нановольтметра на частоті модуляції, фотодетектора та джерела світла не перевищували загалом в абсолютному вимірі 1  $\mu\text{V}$ . Якщо врахувати, що в актуальному діапазоні довжин хвиль інтенсивність світла галогенної лампи при ширині щілини монохроматора 0,1 мм забезпечувала сигнал фотодетектора не менше 100  $\mu\text{V}$ , то на результуючій характеристиці, що зареєстрована при сталій інтегрування  $\tau = 1$  с, нестабільності виглядали співвимірними з товщиною лінії. У такому вигляді знаходиться такий параметр, як відтворюваність результатів вимірювання. Характеристики відтворювалися з відхиленням на товщину лінії протягом кількох незалежних вимірювань. Похибка при вимірюванні кута ізотропного відбивання становила  $0.01^\circ$

## 2.7. Математичний аналіз спектральних залежностей.

Спектральні характеристики нанорозмірних плівок можуть мати складну форму залежностей, через присутність компоненти різних типів резонансів. Розташування двох або більше резонансів на невеликій спектральній відстані один від одного спричиняє ріст результуючої амплітуди та розмиття (збільшення ширини) даного екстремуму. Для дослідження компонентного складу отриманих спектральних характеристик використовують математичний аналіз. Першим кроком є приведення експериментальних спектральних характеристик поляризаційної різниці в частотні залежності використовуючи формулу:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad 2.12$$

Для визначення положення екстремумів, котрі відповідають різним типам плазмонних резонансів, проводилася процедура апроксимації характеристик сумою функцій розподілу Гауса. Формула, що використовувалася для апроксимації в даній роботі використовувалась в [64,70]:

$$y(E) = A \cdot \exp\left[-2.77 \cdot \frac{E-z}{w}\right]^2 \quad 2.13$$

де  $A$  – амплітуда екстремуму,  $w$  – напівширина екстремуму,  $z$  – частотне положення екстремуму. Найбільш доцільним є використання саме такого типу апроксимації у порівнянні з функцією Лоренця, чи формулою Фано, які також використовуються в ряді інших спектральних методик [80].

## 2.8. Досліджувані зразки та особливості їх виготовлення.

### 2.8.1. Виготовлення плівок оксиду олова

В якості прекурсора діоксиду олова використовувався комплекс дихлордіацетилацетоната чотирехвалентного олова (ДХДАО (IV)). [64]. Свіжеприготований ДХДАО розчиняли в ацетоні в різних концентраціях, після чого однакові обсяги кожного розчину змішували з такими ж обсягами розчинів полівінілацетату (ПВА) в ацетоні, приготованих у різних концентраціях. Потім суміш розпилювали на скляну пластику розміром 22x22 мм<sup>2</sup>. Зразки витримували при кімнатній температурі приблизно 15

хвилин, щоб дати випаруватися ацетону перед подальшим відпалом при 600 °С протягом 6 годин у повітрі для досягнення термічного розкладання органічних компонентів плівок (ДХДАО та ПВА) та подальшого видалення продуктів розпаду. Після відпалу плівка диоксиду олова залишалася на підкладці. ПВА використовували для структурування плівки при видаленні продуктів розпаду. Результати дослідження отриманої плівки за допомогою атомно-силового мікроскопа показані на рисунку 2.9.

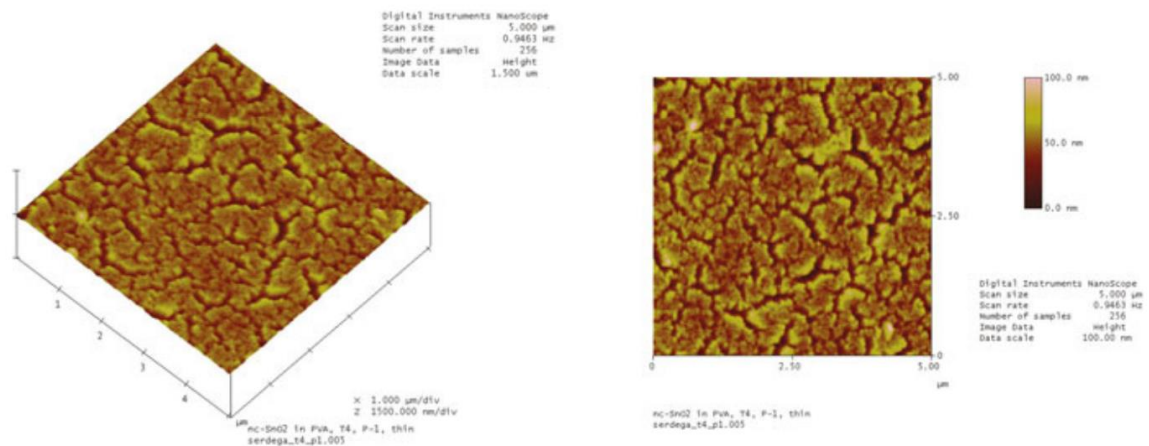


Рис. 2.9. Зображення поверхні плівки діоксиду олова отримане за допомогою АСМ.

### 2.8.2. Виготовлення шарів цеоліту.

Шари цеоліту були виготовлені методом спін-коатінгу при низькій температурі, як альтернативи до процесу синтезу цеоліту та його прокалювання при дуже високій температурі. Порошок цеоліту типу 3А з розмірами зерен від 1-5 мкм змішується з рослинним маслом для створення тонкого шару, що складається з цеоліту та підтримуючої матриці на жорсткій підкладці [72,73]. Під час нанесення суміші підкладки оберталися для рівномірного розподілення по площі (матеріали підкладок: скло, золото та оксиду індію олова (ІТО) на скляній пластинці), після чого вони витримувалися при температурі 120 °С. Цей процес частково активує цеоліт, а масло створює допоміжну матрицю для нанопористих кристалів, що контактують з підкладкою. Після промивання в ізопропіловому спирті зразок проходить черговий процес відпалу. Цей процес характеризується відносно низькою температурою, сумісною зі стандартною технологією виготовлення

інтегральних схем, в той час як вибір масла проводиться відповідно до йодного числа масла.

Отримані цеолітові шари характеризуються товщиною 10 мкм і гарною адгезією до підкладки. Типова морфологія таких плівок цеоліту має зернисту структуру з розмірами зерен в діапазоні від 1-5 мкм та розмірами пори близько 3 Å (рис. 2.10).

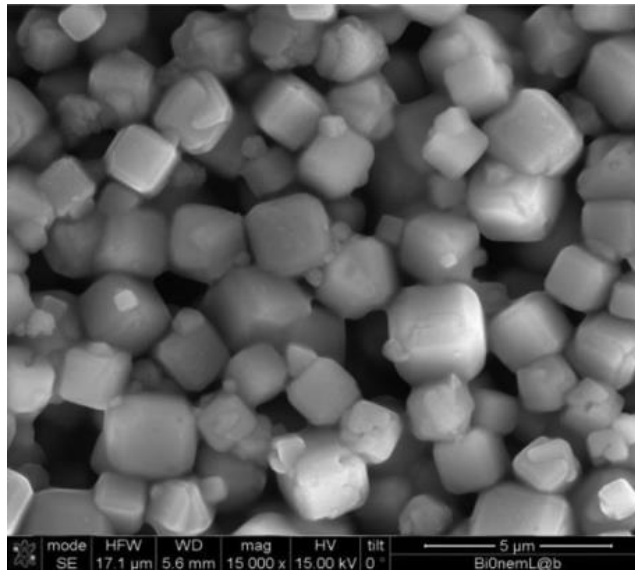


Рис. 2.10. АСМ зображення шару цеолітових зерен, отриманого за допомогою технології спін-коатінгу, на кремнієвій підкладці [71].

## Висновки до розділу 2.

Розглянуто основні особливості методу модуляційної поляриметрії, як засобу для дослідження поверхневого плазмонного резонансу в плівках діоксиду олова.

Наведено принцип і параметри функціонування ключового елементу модуляційного поляриметра – фотопружного модулятора поляризації. Показана можливість використання модулятора в якості динамічної чверть або пів хвильової фазової пластинки.

Представлено основні принципи роботи експериментальної установки та її схема, яка дозволяє фіксувати кутові і спектральні залежності поляризаційної різниці коефіцієнтів відбиття  $\rho(\lambda, \theta)$  і  $V$ -компоненти вектора Стокса  $V(\lambda, \theta)$ . Данні залежності дозволяють аналізувати стан поверхні досліджуваного зразка, виявляти присутність резонансних плазмонних взаємодій і, як наслідок робити висновки про зміни параметрів зразка.

Розглянуто математичний формалізм таких параметрів як коефіцієнти внутрішнього відбивання для  $s$ - та  $p$ -поляризації і їх поляризаційної різниці  $\rho$ . Показана можливість їх безпосереднього експериментального вимірювання.

Точність результатів вимірювання в ході експерименту була проаналізована на наявність похибок. Аналіз показав значення похибок на рівні товщини лінії графіка залежності.

Метод МП може застосовуватися для дослідження зразків для виявлення плазмонних резонансних взаємодій і класифікувати їх для різних видів наноб'єктів, що робить його цінним інструментом в прикладних задачах сенсорики. Тому п. 2.8. відведено саме таким структурам, де представлено методи отримання наноплівки оксиду олова і цеолітів.

Представлено опис методів виготовлення досліджуваних зразків. Шари діоксиду олова наносилися методом спреї-піролізу на скляні пластинки. Шари цеоліту 3А наносилися методом спін-коатінгу на підкладки зі скла, оксиду олова і золота. Отримані цеолітові шари характеризуються товщиною 10 мкм і гарною адгезією до підкладки. Зображення морфології шарів отримано за допомогою АСМ.

## РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОК ДІОКСИДУ ОЛОВА

3.1. Поляризаційні особливості поверхневого плазмонного резонансу в наноплівках  $\text{SnO}_2$ .

Явище ППР у плівках нанокompatитів відбувається за наявності у них оптичної провідності або в наночастинках металу, наприклад, наночастинках золота в шарах діелектрика ( $\text{SnO}_2$ ). Електрична провідність напівпровідникових оксидів металів, наприклад оксиду олова, викликана відхиленням їх складу від стехіометрії. Наявність катіонних та аніонних вакансій і інших дефектів, також спричиняють кількісні зміни у їх провідності.

В наноструктурованих плівках оксиду олова наявність ППР показано в прояві ППР у [81], тому подальше дослідження в них поляризаційних особливостей ППР є актуальними. В даній роботі досліджувалися плівки діоксиду олова товщиною  $d = 250$  нм, нанесені на скляну пластинку методом спреї-піролізу (рис .3.1). Як видно з малюнку структура плівки неоднорідна.

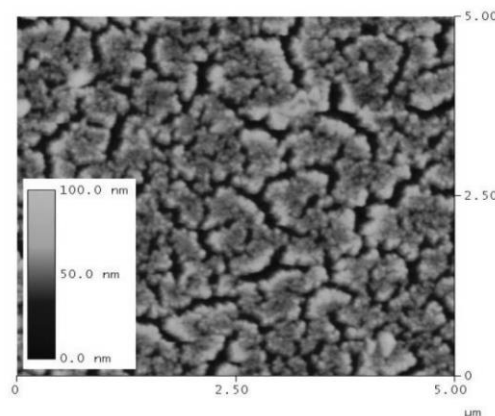


Рисунок. 3.1. Зображення досліджуваного шару оксиду олова, отримане за допомогою АСМ.

На рисунку 3.2 зображені залежності коефіцієнтів внутрішнього відбивання  $R_s^2(\theta)$  і  $R_p^2(\theta)$  а також  $\rho(\theta)$  для шару діоксиду олова. Провали, що можна спостерігати на відрізку  $\theta > \theta_{кр}$ , можна пояснити виникненням ППР збуджених випромінюванням  $s$ - та  $p$ -поляризації. Порівнюючи ці два види поляризації з точки зору сили взаємодії можна заключити, що  $s$ -поляризоване випромінювання має більший ефект. Значення поляризаційної різниці нижче нуля показують, що плівки оксиду олова мають кластерну структуру з присутніми в них значними неоднорідностями. Така структура узгоджується з попередніми МП дослідженнями наноплівок золота в [68].

Існує два типи збудження ППР, котрі можна описати або як збудження поверхневих плазмонполяритонів (ППП) на межі між діелектриком і металом, або як обмежені окремими наночастинками і їх проміжками плазмонполяритони, що викликані дипольною взаємодією (ЛПП).

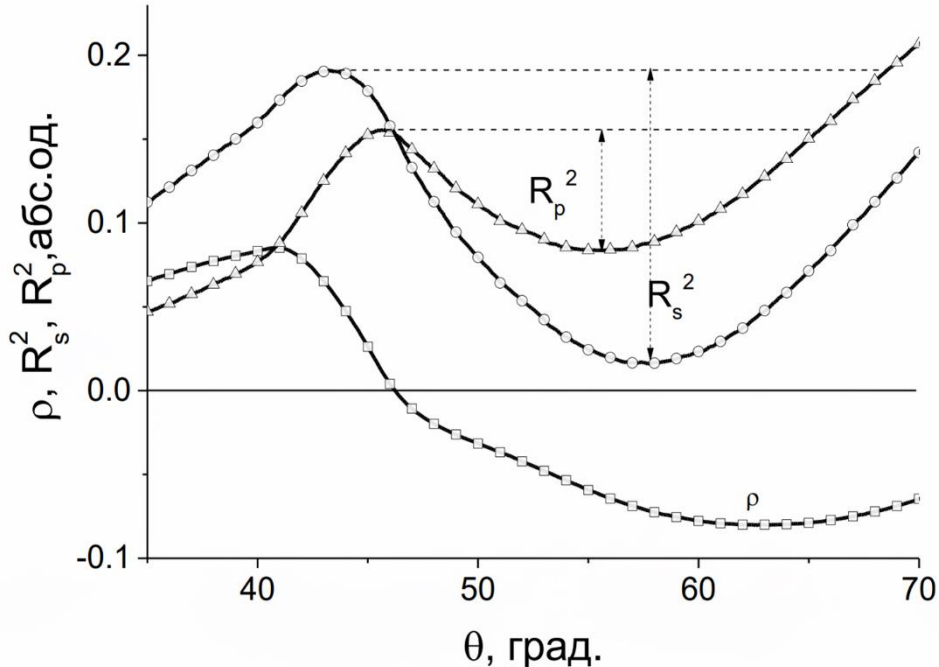
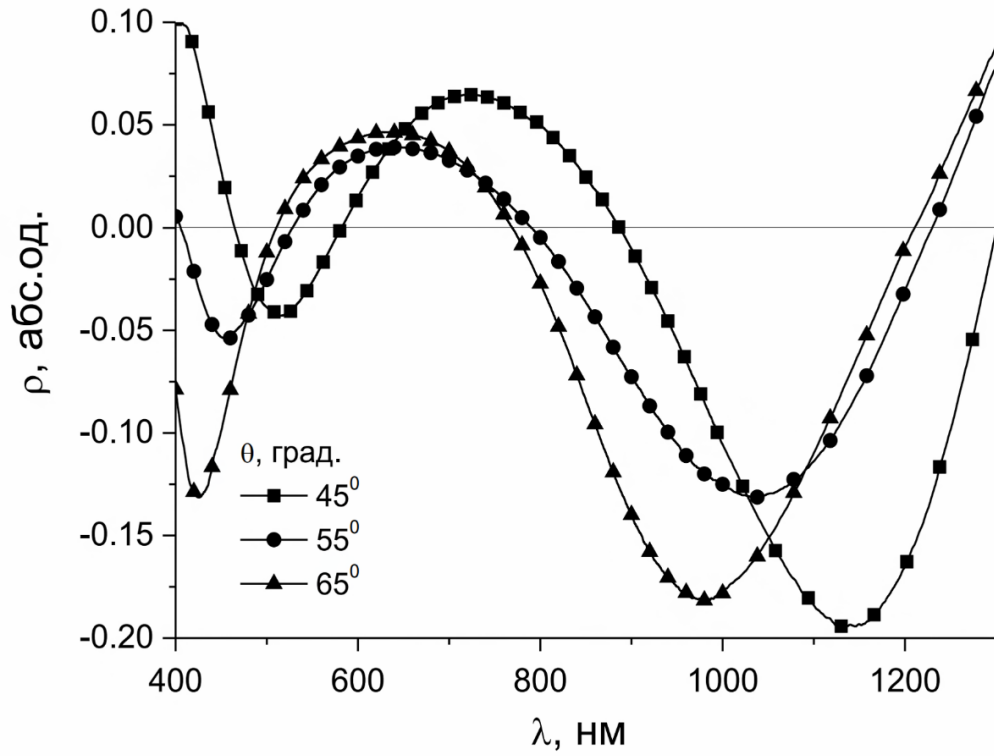


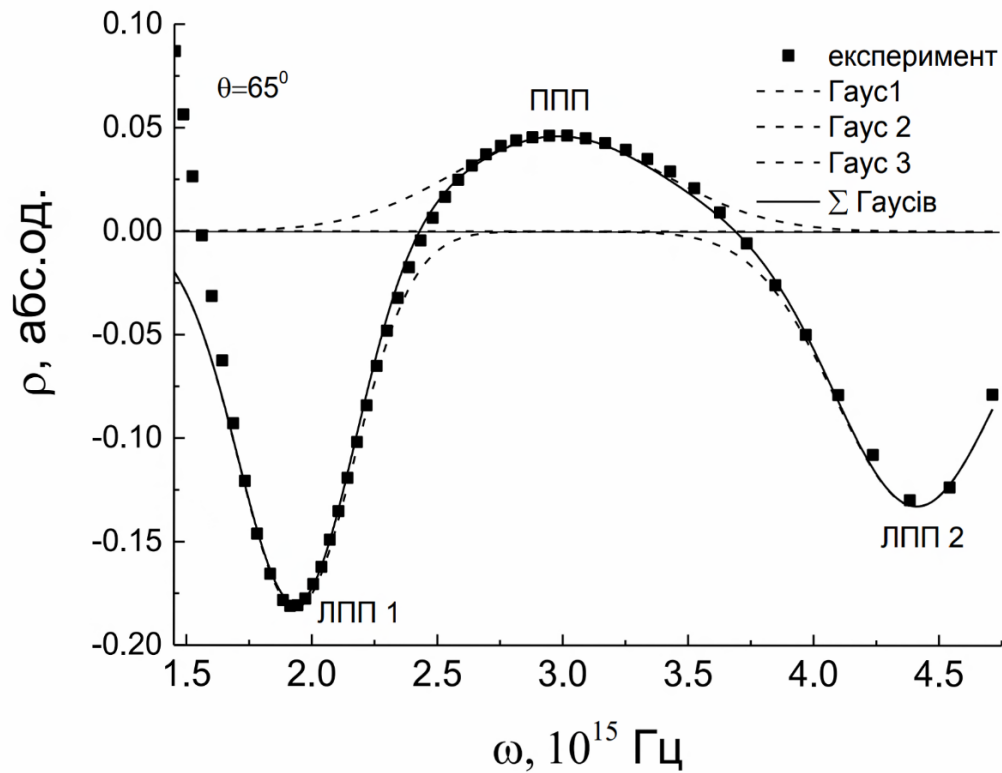
Рисунок. 3.2. Графік залежностей  $R_s^2(\theta)$ ,  $R_p^2(\theta)$  та їх поляризаційної різниці  $\rho(\theta)$  при  $\lambda = 500$  нм.

Той чи інший тип ППР обумовлений морфологією поверхні плівки. З метою визначення характеру ППР у плівках оксиду олова були проведені виміри залежності поляризаційної різниці від довжини випромінювання при трьох кутах падіння 45, 55 і 65. Результати вимірювання зображені на рисунку 3.3.а.

Прояв різних видів поверхневого плазмонного резонансу в плівках оксиду олова спричиняє специфічний вигляд залежності поляризаційної різниці. Знакозмінний характер залежностей  $\rho(\lambda)$ , викликаний тим, що обидва види поляризацій резонансно взаємодіють за умови синхроннофазної реєстрації. Це дозволяє заключити, що наявність відповідних екстремумів викликана резонансним збудженням ППР різних видів. Мінімуми в спектрах поляризаційної різниці викликані резонансним збудженням ЛПП в короткохвильовій частині спектру в околі  $\lambda_{\text{ЛПП1}}=500$  нм на поверхневих кластерах або нерегулярностях структури, а в довгохвильовій частині ( $\lambda_{\text{ЛПП2}} = 1000$  нм) між кластерами, спричинені електродинамічною, дипольною взаємодією. В обох варіантах відмічається резонансний відгук від взаємодії плівки оксиду олова з випромінювання як  $s$ -, так і  $p$ -поляризації. Максимуми в залежності поляризаційної різниці при  $\lambda_{\text{ППП}} = 650$  нм викликані збудженням ППП на межі оксидного шару з атмосферою, тому лише  $p$ -поляризована хвиля викликає резонансний відгук. Слід зазначити, що присутній деякий зсув мінімумів і максимуму в короткохвильову частину спектру, який можна пояснити товщиною даних шарів оксиду олова. Описана вище поведінка поляризаційної різниці характерна для шарів з кластерними неоднорідностями [64].



а)



б)

Рисунок. 3.3. а) Графік залежності поляризаційної різниці від довжини хвилі падаючого випромінювання для кутів падіння  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  та  $65^\circ$ ;

б) апроксимація залежності поляризаційної різниці від частоти  $\rho(\omega)$  при  $65^\circ$ .

Наступним кроком у дослідженні плівок діоксиду олова стало визначення кількісних характеристик кожного типу ППР. Для цього крива спектральної залежності поляризаційної різниці  $\rho(\lambda)$  апроксимувалася функціями Гауса, на основі яких розраховувалися амплітудно-релаксаційні параметри. Для проведення апроксимації була обрана крива, що виміряна при  $65^\circ$ , для якої була розрахована частотна залежність  $\rho(\omega)$  (рис 3.3.б). В результаті були розраховані такі частоти і параметри затухання для трьох резонансів. Результати розрахунків приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Значення частоти і параметру затухання для трьох досліджуваних резонансів

	$\omega$ , Гц	$\gamma$ , $\text{с}^{-1}$
ЛПП 1	$1.88 \cdot 10^{15}$	$0.75 \cdot 10^{15}$
ППП	$2.91 \cdot 10^{15}$	$1.05 \cdot 10^{15}$
ЛПП 2	$4.39 \cdot 10^{15}$	$0.455 \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$

Для побудови дисперсійних залежностей  $\omega(k)$  використовувалися значення частот  $\omega$ , значення хвильових векторів  $k$  в залежності від кута  $\theta$ , отримані в попередніх розрахунках (для ЛПП1, ЛПП2 і ППП). Результати побудови зображені на рисунку 3.4. Аналізуючи характер отриманих залежностей, їх розташування і зображення морфології з атомно-силового мікроскопа можна зробити висновок, що дві характеристики відносяться до виду ППР при якому поверхневі плазмони збуджуються на окремих неоднорідностях і кластерах частинок, а також на взаємодії між ними; третя ж характеристика відноситься до збудження поверхневих плазмонів.

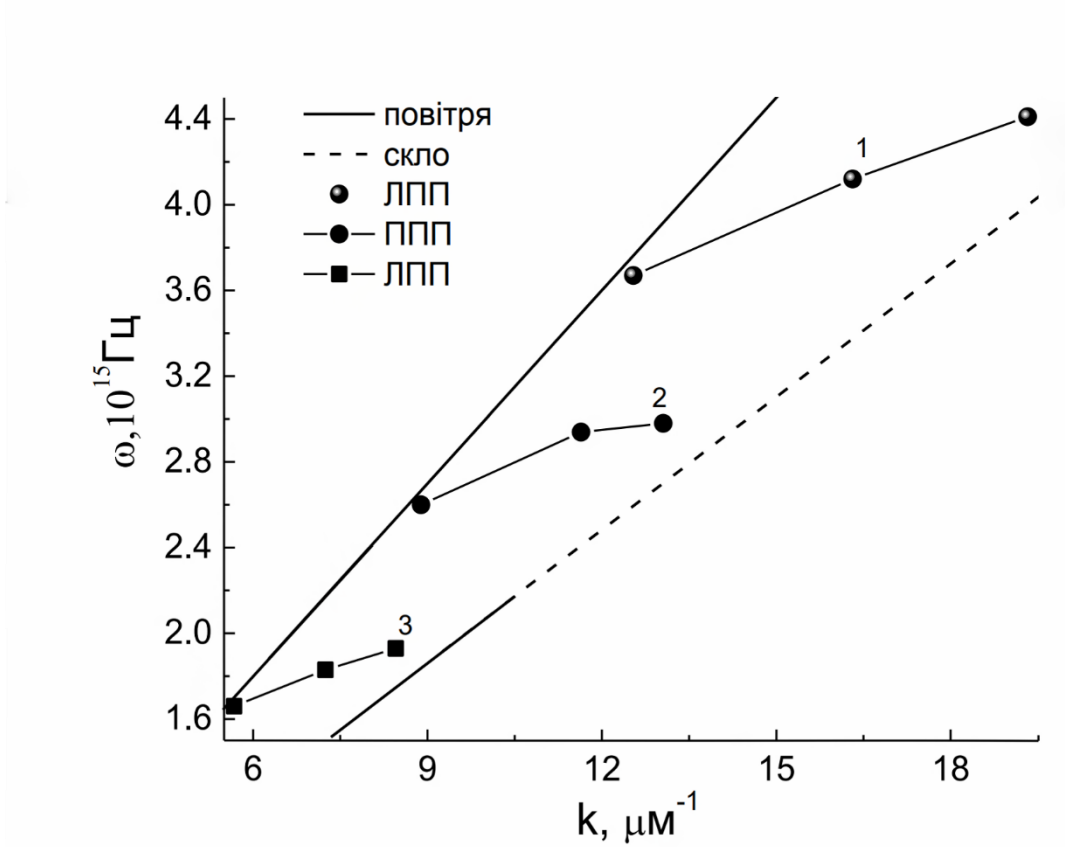


Рисунок. 3.4. Графіки залежності  $\omega(k)$  ЛПП на окремих неоднорідностях (1), ЛПП взаємодії між неоднорідностями (3), на ППП (2).

На основі отриманих даних був побудований графік залежності релаксаційного параметру  $\gamma$  від кута падіння, котрі пов'язані з видом плазмонного резонансу (рис. 3.5).

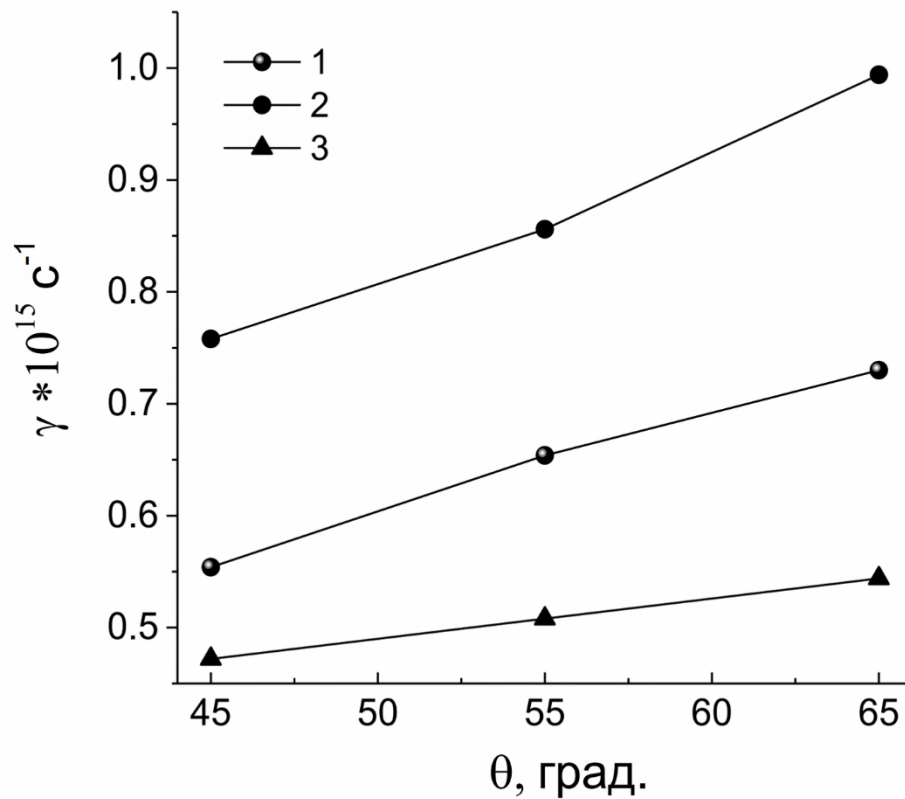


Рисунок. 3.5. Графіки залежності релаксаційного параметру  $\gamma$  від кута падіння для ЛПП на окремих неоднорідностях (1), ЛПП взаємодії між неоднорідностями (3), на ППП (2).

З графіка слідує, що найвище значення релаксаційний параметр має при поверхневому плазмонполяритонному резонансі. Для сенсорного застосування найбільш придатним є ЛПП2, оскільки йому притаманне найменше значення релаксаційного параметра. Найбільша крутизна залежності  $\rho(\lambda)$  досягається при значенні  $\gamma_{\text{ЛПП2}} = 0.472 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  та при  $45^\circ$ . Тому варто використовувати саме такий набір параметрів в сенсорних застосуваннях, оскільки зсув характеристики  $\rho(\lambda)$ , як функції зміни аналізованого середовища, буде найбільшим. Тому усі подальші дослідження були проведені саме при цих параметрах.

### 3.2. Дослідження особливостей наноплівки оксиду олова вкритої шаром цеоліту для сенсорних застосувань

Рентгенівська дифрактограма цеоліту 3А нанесеного на шар оксиду олова зображена на рис.3.6, демонструє високу кристалічність аналізованого шару. Графік показує всі характерні піки, що співпадають з референтними бібліотечними даними дифракційного обладнання, у відповідності з формулою для цеоліту 3А ( $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}\text{Al}_2\text{Na}_{12}\text{O}_{48}\text{Si}_{12}$ , Ref. Code 010-71-0370) [83].

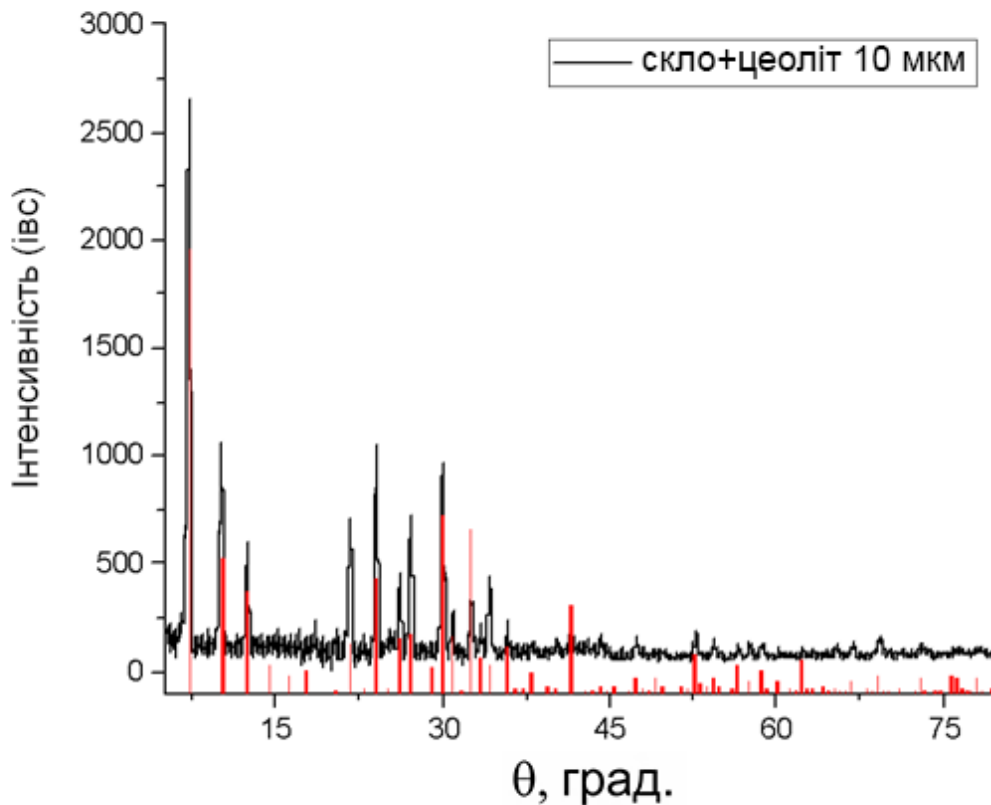


Рис.3.6. Рентгенівська дифракція шару цеоліту 3А, нанесеного на шар оксиду олова.

Для вивчення залежностей оптичних поляризаційних властивостей цеоліту 3А на різних підкладках з використанням модуляційної поляриметрії використовувались наступні матеріали підкладки з діелектричними та

провідними властивостями, такі як скло, наноплівка оксиду олова та наноплівка золота.

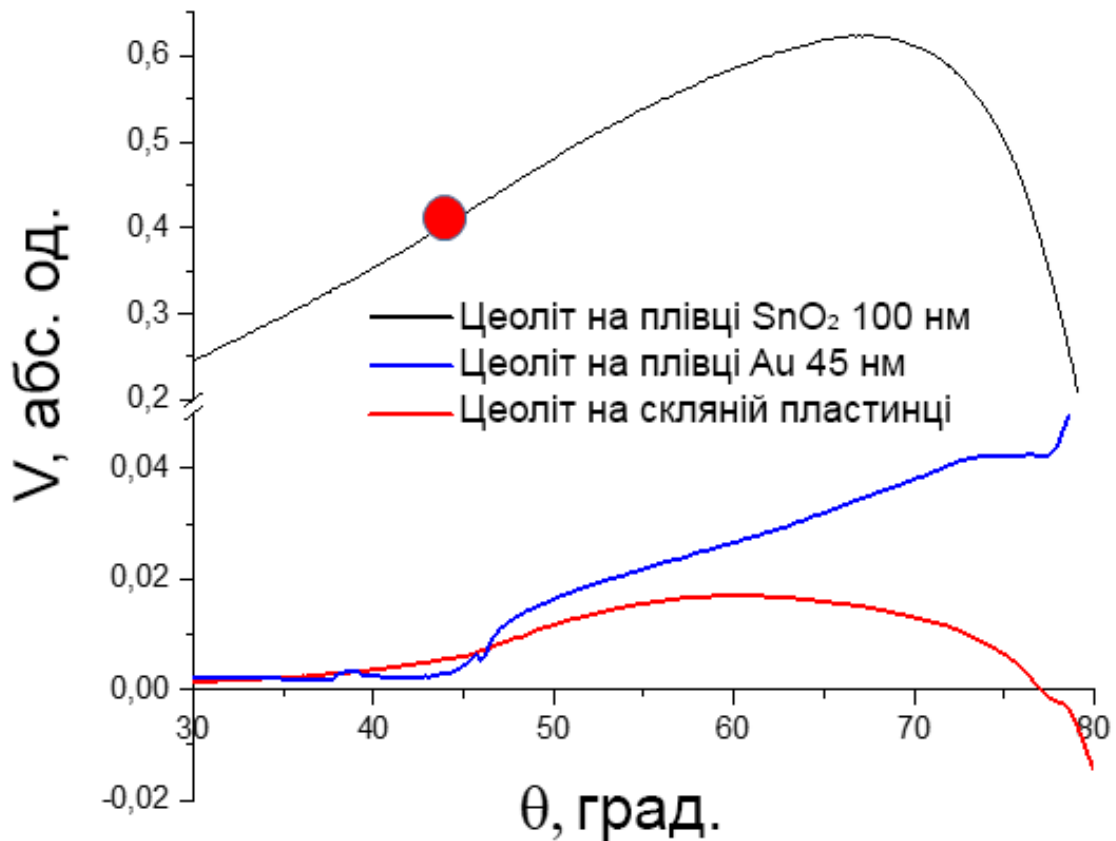


Рис. 3.7. Кутова залежність  $V$ -компоненти вектора Стокса для різних підкладок.

Залежність  $V$ -компоненти вектора Стокса від кута падіння світла показані на рисунку 3.7 для шару цеоліту 3А товщиною 10 мкм, нанесені на підкладки зі скла, золота та оксиду олова. Серед отриманих характеристик  $V(\theta)$  найвищі значення відповідають цеолітовому шару на наноплівці оксиду олова з представленими характеристиками як для скла, так і наноплівки золота. Це можна пояснити наявністю резонансної взаємодії з падаючим випромінюванням в шарі оксиду олова, обумовленої збудженням поверхневих плазмонів. Відомо, що якщо товщина плівки  $\text{SnO}_2$  у напрямку розповсюдження хвилі набагато менша її довжини та менша товщини скін-шару, поверхневі плазмони можуть бути резонансними, збудженими з

утворенням поверхневих електромагнітних хвиль, які експоненціально затухають при віддаленні від поверхні [83]. Здатність проявляти поверхневий плазмовий резонанс у наноплівках оксиду з товщиною 100 нм на довжині хвилі 650 нм призводить до збільшення інтенсивності V-компоненти при відповідній кутовій характеристиці  $V(\theta)$  при покритті цеолітного шару.

Поверхневий плазмовий резонанс є поляризаційно-залежним ефектом і демонструє як властивості анізотропії амплітуди, так і фазову анізотропію [67]. Технологія модуляційної поляриметрії досить часто застосовувалася у вивченні взаємодії світла та речовини за допомогою роботи з аналоговими компонентами Q- та V- вектору Стокса [79].

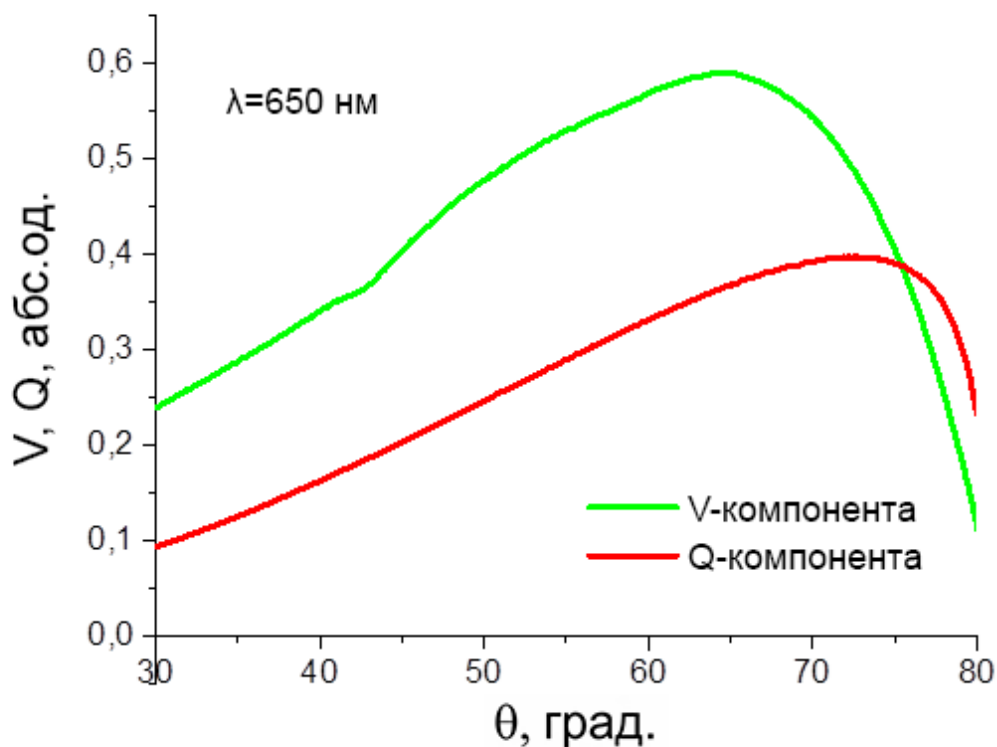


Рис. 3.8. Кутова залежність Q- та V-компонентів вектору Стокса для структури цеоліту на наноплівці оксиду олова.

На рисунку 3.8 показано порівняння кутових характеристик поляризаційної різниці  $\rho(\theta)$  та V( $\theta$ )-компоненти вектору Стокса для цеолітного шару на наноплівці оксиду олова на довжині хвилі 650 нм. Ми

бачимо, що у всьому вимірюваному діапазоні кутів інтенсивність V-компоненти більше, ніж відповідне для параметра поляризаційної різниці (що є аналогом Q-компоненти).

Крім того, для сенсорних застосувань бажано здійснити реєстрацію зміни інтенсивності вимірювального сигналу на найбільшому нахилі відповідної кривої. Ця особливість більш виражена для кутової характеристики  $V(\theta)$ , яка буде використовуватися для подальшого вивчення кінетичного процесу випаровування газу. Коли кут падіння світла фіксований, різниця фаз  $\Delta$  є функцією зміни оточуючого середовища. Таким чином, будь-яка зміна діелектричних властивостей оточуючого середовища призвела до зміни інтенсивності V-компоненти вектору Стокса.

### 3.3. Використання наноплівки оксиду олова вкритої шаром цеоліту в якості сенсора етанолу

За допомогою поєднання унікальних властивостей цеоліту в якості сенсорного покриття з перевагами методики модуляційної поляриметрії, було виконано детектування газу. В якості речовини аналіту використовували пари етанолу 96%  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (SIGMA-ALDRICH) з показником заломлення етилового спирту  $n = 1.000878$ .

Пари етанолу подаються в кювету з розміщеним в ній сенсорним зразком (рис 3.9). Кут падіння фіксується на рівні  $\theta = 47^\circ$ .



Рисунок 3.9. Модуляційний поляриметр Плазмон 10 під час вимірювання концентрації парів етанолу.

На рисунку 3.10 показаний сигнал різниці V-компонент у початковому та кінцевому стані системи. Поглинання етилового спирту в

цеолітному шарі призвело до зміщення  $\Delta V$  до 0.033 при нормальних умовах.

Рис.3.10. Кінетична характеристика реакції V-компоненти вектору Стокса на пари етанолу.

Відновлення цеолітного шару після сенсорних вимірювань потребувало розігріву підкладки до 80 °С. Резистивні датчики на основі оксидів металів також потребують розігріву підкладки для виходу на робочу частину характеристики, але необхідні для цього температури перевищують дану в декілька разів.

Час, за який сигнал досягає насичення склав 220 секунд. Зменшення товщини плівки та збільшення пористості плівки може викликати значне зменшення часу відгуку та збільшення діапазону виявленої концентрації.

### Висновки до розділу 3.

Досліджено особливості плазмонного резонансу в наноплівках діоксиду олова  $\text{SnO}_2$  використовуючи спектральні характеристики поляризаційної різниці  $\rho(\lambda)$ . Аналіз отриманих характеристик показав присутність трьох видів плазмонного резонансу: двох ЛППР пов'язаних з кластерами і неоднорідностями плівки а також міжкластерною взаємодією; і одного ПППР, існуючого в на межі повітря-плівка. Це дає можливість визначення характеристик морфології та якісного складу плівки.

Проаналізовано амплітудні та релаксаційні параметри ППР, розраховані на основі графіків поляризаційної різниці  $\rho(\lambda)$ , а також апроксимації кривих сумою функцій розподілу Гауса. Аналіз показав доцільність використання наноплівок  $\text{SnO}_2$  у якості сенсорних елементів модуляційно-поляризаційних сенсорів речовин. Найбільша крутизна характеристики отримана при  $\gamma_{\text{ЛППР}} = 0.472 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  при куті падіння випромінювання  $\theta = 45^\circ$ , що робить ці параметри оптимальними в разі сенсорного застосування.

Дослідження зразків з наноплівками оксиду олова, золота з нанесеними на них шарами цеоліту проведені за допомогою вимірювання V-компоненти вектора Стокса на довжині хвилі 650 нм. Отримані характеристики  $V(\theta)$  показують, що найвищі значення відповідають цеолітовому шару на наноплівці оксиду олова з представленими характеристиками як для скла, так і наноплівки золота. Це можна пояснити наявністю резонансної взаємодії з падаючим випромінюванням в шарі оксиду олова, обумовленої збудженням поверхневих плазмонів.

Для структури цеоліту на наноплівці оксиду олова були проведені виміри з реєстрацією Q- та V- вектору Стокса. Отримані характеристики демонструють, що у всьому вимірюваному діапазоні кутів інтенсивність V-

компоненти більше, ніж відповідне для параметра поляризаційної різниці (що є аналогом Q-компоненти). Для сенсорних застосувань бажано здійснити реєстрацію зміни інтенсивності вимірювального сигналу на найбільшому нахилі відповідної кривої. Ця особливість більш виражена для кутової характеристики  $V(\theta)$ , яка буде використовуватися для подальшого вивчення кінетичного процесу випаровування газу.

Проведено якісне дослідження газового середовища з парами етанолу. Отримані результати демонструють зміщення  $\Delta V$  до 0.033 і час відгуку 220 секунд. Подальшим напрямком дослідження буде проведення експериментів з метою кількісного визначення парів етанолу. Враховуючи факт, що модуляційний поляриметр ПЛАЗМОН 10 дає змогу визначати зміну показника заломлення до  $10^{-8}$  дані дослідження є досить перспективними.

Дослідження газового середовища, аналіз молекулярного взаємодії та детермінація впливу зовнішніх факторів є перспективним напрямком на шляху до розробки біосенсорів. Зміна Амплітуда V-компоненти вектора Стокса для заданого діапазону досліджуваних рідких середовищ є перспективною для експресії аналіз біофільдів. Оскільки цей діапазон показника заломлення значення включають гемоглобін, кров, чиста вода, алкоголь та глюкоза. Метод поляриметрії модуляції використовується для аналізу Поляризаційний стан електромагнітного випромінювання дає можливість швидко отримати точні дані про властивості нанооб'єктів, як а також визначити вплив зовнішніх факторів на неї. І також, щоб зареєструвати невелике зміна показника заломлення газоподібне або рідке середовище.

РОЗДІЛ 4  
РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ [52]

4.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 4.1

Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Поляриметричний сенсор на основі шарів цеоліту на SnO <sub>2</sub> підкладці	1. Дослідницькі інститути	Високоякісні і доступні сенсори для визначення концентрації аналітів в газових і рідких середовищ
	2. Промисловість	Високоякісні і доступні сенсори для моніторингу концентрації небажаних речовин
	3. Медицина	«Лабораторія на чіпі» для швидкого кількісного аналізу речовин в крові, подиху та сечі
	4. Системи для розумного дому	Моніторинг складу повітря

Таблиця 4.2

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Blue Sens GmbH	EOC Inc.	Merit Sensor Sys.			
1.	Економічні	420	880	1520	690			+
2.	Чутливість,	0.1-100	1-100	0.1-100	1-100			+
3.	Розмір, мм	250*130*170	70*75*25	100*105*70	165*140*78		+	
4.	Метод детектування	Оптичний	Електрохімічний	Електрохімічний	Електрохімічний			+
5.	Час відгуку, с	50	30	25	25	+		

4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3

Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Виготовлення сенсорів для «лабораторії на чіпі»	Модулятор поляризації	Наявна	Доступна
		Джерело випромінювання	Наявна	Доступна
		Фотодіод	Наявна	Доступна
		Сенсор SnO <sub>2</sub>	Наявна	Не доступна

Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Всі компоненти наявні в широкому доступі і лише самі сенсорні чіпи потребують виготовлення по аутсорсингу.

#### 4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4

##### Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	26
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	~ 800 мільйонів \$
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Немає
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	20%

Оскільки середня рентабельність становить близько 10%, ринок можна вважати прибутковим.

Таблиця 4.5

##### Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Безпека, Необхідність визначення складу	Дослідницькі лабораторії, Хімічні	Поведінку клієнта формують	Демонстрація заявлених властивостей

	якісного/кількісного середовищ	виробництва, Медичні пацієнти, Домовласники	Надійність, низька ціна, швидка доставка, висока повторюваність, селективність.	матеріалу, чіткий бізнес-план, підтримка по технологічним питанням за необхідності
--	--------------------------------	---	---	--

Таблиця 4.6

## Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Продукт є наукоємним тому потрібні люди з певними навичками	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Для створення продукту потрібне технічне забезпечення та наявність матеріалів	Укладання договорів з державними структурами для фінансування та надання можливостей для пошуку нових постачальників
3.	Глобальна економічна криза	Проблеми з капіталізацією, зниження продажів	Підвищення цін. Розробка кращого і більш дешевого методу. Пошук нових ринків.

4.	Відсутність вільного капіталу	Проблеми з новими розробками та розрахунками	Банківські кредити, продаж акцій.
5.	Проблеми постачання	Проблеми зі збіркою нових пристроїв	Пошук нових постачальників

Таблиця 4.7

## Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає розробляти і виробляти нові продукти, знижувати витрати їх виробництва і вартість	Ускладнення структури та функціональної наповненості товару
2.	Попит	Існування стійкого попиту означає, що більшість клієнтів зацікавлені у введенні інновацій	Рекламна діяльність, просування товару у інтернеті
3.	Зростання ринку газових сенсорів	Зростання об'ємів продажу	Накопичення капіталу для подальшого розширення компанії

Таблиця 4.8

## Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
--------------------------------------	---	--

1. Вказати тип конкуренції: - олігополія	На ринку присутня невелика кількість фірм, які займаються вирощуванням прозорих провідних оксидів	Підвищувати якість товару за рахунок використання передових технологій та залучення кваліфікованих кадрів
2. За рівнем конкурентної боротьби: - національний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально; офіси розміщено у різних містах	Створювати локалізований веб-сайт компанії
3. За галузевою ознакою: - внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	Відслідковувати продукти конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару
5. За характером конкурентних переваг: - не цінова	Головне якість, ціна на другому місці.	Продавати товар за конкретною ціною.
6. За інтенсивністю: - не марочна	Боротьба носить явно не марочний характер	Відсутність у галузі такого поняття, як «бренд».

Таблиця 4.9

## Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	Blue Sens GmbH, EOC Inc., Merit Sensor Sys.	-	Кількість постачальників	Вимоги до якості (відтворюваність заявлених властивостей)	Замінники існують, проте технологічно не вигідні
Висновки:	Інтенсивність висока, бо продукт є наукоємним і тому не кожна фірма здатна розробити такий продукт	-	Постачальники не диктують умови роботи на ринку	Товар має бути якісним та мати сталі властивості	Обмежень немає

Незважаючи на високу конкуренцію в даній галузі, входження можливе завдяки низькій ціні і новим можливостям прототипу.

Таблиця 4.10

## Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ціна	Оскільки ціна нижча ніж у конкурентів
2.	Терміни та масовість виробництва	Необхідно вчасно постачати продукт і знижувати ціну виробництва.
3.	Гарні робочі характеристики	Сенсорні можливості пристрою знаходяться на рівні з конкурентами.

4.	Метод детектування	Оптичний метод детектування розширює спектр застосувань
----	--------------------	---

Таблиця 4.11

## Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/ п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з Нашим Проектом						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ціна	14				+			
2.	Терміни та масовість виробництва	15			+				
3.	Гарні робочі характеристики	20	+						
4.	Метод детектування	20	+						

Таблиця 4.12

## SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: Гарні робочі характеристики, метод детектування	Слабкі сторони: розмір.
Можливості: знижувати витрати на виробництво продукції, покращувати процес вирощування; купувати більш технологічне, новітнє обладнання.	Загрози: відсутність кваліфікованих кадрів на ринку праці; зниження попиту; поява нових конкурентів.

Таблиця 4.13

## Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Розробка більш дешевого сенсора з такими ж властивостями.	50 %	2 роки
2.	Розробка більш	75%	1 рік

	дешевого сенсора з дещо гіршими властивостями.		
--	--	--	--

Обрано альтернативу № 2.

#### 4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.14

Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Дослідницькі лабораторії	Готові	Низький	Середня	Низька
2.	Промисловість	Готові	Високий	Висока	Середня
3.	Медичні установи	Не готові	Низький	Середня	Низька
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1 та №2.					

Таблиця 4.15

Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*

1.	Розробка більш дешевого сенсора з такими ж властивостями	За рахунок пріоритету вибору більш дешевого аналога з подібними характеристиками	Можливість досягнення тих же результатів з використанням більш дешевих підходів	Стратегія лідерства на витратах
2.	Розробка більш дешевого сенсора з дещо гіршими властивостями	За рахунок пріоритету вибору більш дешевого аналога	Дещо понизити рівень пропонованих властивостей продукту, щоб знизити ціну	Стратегія диференціації

Обрано стратегію диференціації.

Таблиця 4.16

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Так	Обидва варіанти	Ні	Заняття конкурентної ніші

Таблиця 4.17

Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Селективність	Лідерства на витратах	Гарна селективність	Оптимальне співвідношення ціна/якість, час відгуку, селективність.
2.	Точність	Лідерства на витратах	Висока точність	
3.	Ціна	Лідерства на витратах	Низька ціна	

#### 4.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.18

##### Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Низька ціна	Найнижча ціна на ринку	Найнижча ціна на ринку
2.	Висока селективність	Висока селективність	Висока селективність
3.	Універсальність	Широкий спектр застосувань	Велика кількість не лише газових але й рідких середовищ детектування

Таблиця 4.19

## Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Поляриметричний сенсор на основі шарів цеоліту на SnO <sub>2</sub> підкладці з широким спектром виявних речовин		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристик и	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Чутливість	М	Вр
	2. Час відгуку	М	Тх
	3. Ціна	М	Тл
	Якість: відповідає вимогам стандартів		
	Пакування: пристрій з набором блоків сенсорів для різних середовищ		
Марка: «PLAZMATRIX»			
III. Товар із підкріплення м	До продажу: договір, гарантія.		
	Після продажу: доставка, підтримка.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патентні права.			

Таблиця 4.20

## Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	-	200 – 1600\$	більше 10000\$	200 – 700\$

Таблиця 4.21

## Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1.	Найкращі характеристики за найнижчу ціну	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник безпосередньо збуває продукцію покупцям

Таблиця 4.22

## Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1.	Вибір найбільш привабливого і надійного продукту	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи	Чутливість, Час відгуку, Ціна	Показати всі переваги нового або вдосконаленого продукту.	Хороші характеристики по низькій ціні

#### Висновки по розділу 4.

В даному розділі був розроблений стартап проект для газового сенсора на основі діоксиду олова, що дозволило оцінити комерційну перспективу даного приладу на ринку сенсорної техніки. Потенційними споживачами можуть бути промисловість, дослідні лабораторії і в майбутньому – медична галузь. Ставку зроблено на суттєві, в порівнянні з конкурентами, переваги – високу виявну здатність та ціну.

## ВИСНОВКИ

В ході виконання магістерської дипломної роботи було розглянуто загальні відомості про діоксид олова та його застосування. Найширше діоксид олова застосовується в якості сенсорів газу.

Розглянуто принцип функціонування класичного резистивного сенсору газу на основі діоксиду олова  $\text{SnO}_2$  і приведено основні його особливості роботи і недоліки. Саме недоліки, такі як необхідність роботи при підвищених температурах, котра може спричинити коалесценцію та структурні зміни, що призводять до нестабільності датчика та варіації сигналу, роблять необхідним пошук і виготовлення нових типів сенсорів на основі добре вивчених матеріалів.

В якості іммобілізаційної матриці на поверхню сенсорного шару запропоновано використовувати шар цеоліту, оскільки вони здатні підвищити чутливість і селективність сенсора.

Розглянуті особливості модуляційної поляриметрії як оптичного методу для дослідження змін параметрів нанорозмірних оксидних матеріалів при детектуванні газів і біологічних об'єктів в рідкому і газоподібному середовищах. Продемонстровано, що модуляційна поляриметрия, зважаючи на його чутливість, є привабливим методом для створення оптичних сенсорів на основі шарів оксиду олова  $\text{SnO}_2$ .

Розглянуто основні особливості методу модуляційної поляриметрії, як засобу для дослідження поверхневого плазмонного резонансу в плівках діоксиду олова.

Наведено принцип і параметри функціонування ключового елементу модуляційного поляриметра – фотопружного модулятора поляризації. Показана можливість використання модулятора в якості динамічної чверть або пів хвильової фазової пластинки.

Представлено основні принципи роботи експериментальної установки та її схема, яка дозволяє фіксувати кутові і спектральні залежності поляризаційної різниці коефіцієнтів відбиття  $\rho(\lambda, \theta)$  і  $V$ -компоненти вектора Стокса  $V(\lambda, \theta)$ . Данні залежності дозволяють аналізувати стан поверхні досліджуваного зразка, виявляти присутність резонансних плазмонних взаємодій і, як наслідок робити висновки про зміни параметрів зразка.

Розглянуто математичний формалізм таких параметрів як коефіцієнти внутрішнього відбивання для  $s$ - та  $p$ -поляризації і їх поляризаційної різниці  $\rho$ . Показана можливість їх безпосереднього експериментального вимірювання.

Точність результатів вимірювання в ході експерименту була проаналізована на наявність похибок. Аналіз показав значення похибок на рівні товщини лінії графіка залежності.

Метод МП може застосовуватися для дослідження зразків для виявлення плазмонних резонансних взаємодій і класифікувати їх для різних видів наноб'єктів, що робить його цінним інструментом в прикладних задачах сенсорики. Тому п. 2.8. відведено саме таким структурам, де представлено методи отримання наноплівки оксиду олова і цеолітів.

Досліджено особливості плазмонного резонансу в наноплівках діоксиду олова  $\text{SnO}_2$  використовуючи спектральні характеристики поляризаційної різниці  $\rho(\lambda)$ . Аналіз отриманих характеристик показав присутність трьох видів плазмонного резонансу: двох ЛППР пов'язаних з кластерами і неоднорідностями плівки а також міжкластерною взаємодією; і одного ПППР, існуючого в на межі повітря-плівка. Це дає можливість визначення характеристик морфології та якісного складу плівки.

Проаналізовано амплітудні та релаксаційні параметри ПППР, розраховані на основі графіків поляризаційної різниці  $\rho(\lambda)$ , а також апроксимації кривих сумою функцій розподілу Гауса. Аналіз показав

доцільність використання наноплівки  $\text{SnO}_2$  у якості сенсорних елементів модуляційно-поляризаційних сенсорів речовин. Найбільша крутизна характеристики отримана при  $\gamma_{\text{ППП2}} = 0.472 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  при куті падіння випромінювання  $\theta = 45^\circ$ , що робить ці параметри оптимальними в разі сенсорного застосування.

Дослідження зразків з наноплівками оксиду олова, золота з нанесеними на них шарами цеоліту проведені за допомогою вимірювання V-компоненти вектора Стокса на довжині хвилі 650 нм. Отримані характеристики  $V(\theta)$  показують, що найвищі значення відповідають цеолітовому шару на наноплівці оксиду олова з представленими характеристиками як для скла, так і наноплівки золота. Це можна пояснити наявністю резонансної взаємодії з падаючим випромінюванням в шарі оксиду олова, обумовленої збудженням поверхневих плазмонів.

Для структури цеоліту на наноплівці оксиду олова були проведені виміри з реєстрацією Q- та V- вектору Стокса. Отримані характеристики демонструють, що у всьому вимірюваному діапазоні кутів інтенсивність V-компоненти більше, ніж відповідне для параметра поляризаційної різниці (що є аналогом Q-компоненти). Для сенсорних застосувань бажано здійснити реєстрацію зміни інтенсивності вимірювального сигналу на найбільшому нахилі відповідної кривої. Ця особливість більш виражена для кутової характеристики  $V(\theta)$ , яка буде використовуватися для подальшого вивчення кінетичного процесу випаровування газу.

Проведено якісне дослідження газового середовища з парами етанолу. Отримані результати демонструють зміщення  $\Delta V$  до 0.033 і час відгуку 220 секунд. Подальшим напрямком дослідження буде проведення експериментів з метою кількісного визначення парів етанолу. Враховуючи факт, що модуляційний поляриметр ПЛАЗМОН 10 дає змогу визначати зміну показника заломлення до  $10^{-8}$  дані дослідження є досить перспективними.

Дослідження газового середовища, аналіз молекулярного взаємодії та детермінація впливу зовнішніх факторів є перспективним напрямком на шляху до розробки біосенсорів. Зміна Амплітуда V-компоненти вектора Стокса для заданого діапазону досліджуваних рідких середовищ є перспективною для експресії аналіз біофільдів. Оскільки цей діапазон показника заломлення значення включають гемоглобін, кров, чиста вода, алкоголь та глюкоза. Метод поляриметрії модуляції використовується для аналізу Поляризаційний стан електромагнітного випромінювання дає можливість швидко отримати точні дані про властивості нанооб'єктів, як а також визначити вплив зовнішніх факторів на неї. І також, щоб зареєструвати невелике зміна показника заломлення газоподібне або рідке середовище.

## СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, 2010. Handbook of Transparent Conductors., Springer. New York. 535 p.
2. M. Batzill, U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science, 79, (2005) 47-154.
3. V. Smyntyna, 2013. Semiconductor Materials for Gas Sensors. Nova Publishers. New York. 195 p.
4. V. Smyntyna, 2013. Electron and Molecular Phenomena on the Surface of Semiconductors. Nova Publishers. New York. 208 p.
5. J. Huang and Q. Wan, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures, Sensors 9, (2009) 9903-9924; doi:10.3390/s9120990.
6. В. В. Кривецкий Направленный синтез материалов на основе нанокристаллического SnO<sub>2</sub> для повышения селективности газовых сенсоров: Автореф.дисс... канд.хим.наук: Москва, 2010. 26 с.
7. М. Н. Румянцева. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Москва.- 2009. 46 с.
8. E. Comini, V. Guidi, C. Malag`u, G. Martinelli, Z. Pan, G. Sberveglieri, and Z. L. Wang, Electrical Properties of Tin Dioxide Two-Dimensional Nanostructures, J. Phys. Chem. B, 108, (2004) 1882-1887.
9. А. З. Адамян, З. Н. Адамян, В. М. Арутюнян, А. О. Аракелян. Низкотемпературный высокочувствительный тонкопленочный сенсор водорода. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ 9(41) (2006); А. З. Адамян, З. Н. Адамян, В. М. Арутюнян

Золь-гель технологии получения чувствительных к водороду тонких пленок. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ № 8(40) (2006) с. 50-55.

10. Chen-Sheng Yeh and Hui-Chi Chiu. Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol. J. Phys. Chem. C., 111, (2007) 7256-7259.

11. J.P. Chenga, Q. Jiao Wanga, Q.Q. Lia, H.G. Liub, Y. Lic, A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application

12. Nano SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Qi-Hui Wu, Jing Li and Shi-Gang Sun

13. Aguilar-Leyva, J.; Maldonado, A.; Olvera, M.D. Gas-sensing characteristics of undoped-SnO<sub>2</sub> thin films and Ag/SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/Ag structures in a propane atmosphere. Mater. Charact., 2007, 58, 740-744.

14. Wan, Q.; Huang, J.; Xie, Z.; Wang, T.H.; Dattoli, E.N.; Lu, W. Branched SnO<sub>2</sub> nanowires on metallic nanowire backbones for ethanol sensors application. Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 102101.

15. Dong, X.W.; Qin, L.P.; Xu, J.Q.; Pan, Q.Y.; Cheng, Z.X.; Qun, X. Gas sensing properties of Au modified SnO<sub>2</sub> micron robs. Curr. Nanosci., 2008, 4, 236-239.

16. Wu, Q.-H. Ultrathin alumina films as nano-templates for metals deposition. Curr. Nanosci., 2009, 5, 58-68.

17. Lin, X.-Z.; Li, J.; Wu, Q.-H. Influences of H on the adsorption of a single Ag atom on Si(111)-7x7 surface. Nanoscale Res. Lett., 2010, 5, 143-148.

18. Zhou, Y.; Wu, Q.-H.; Zhou, C.; Zhang, H.; Zhan, H.; Kang, J. Au-induced charge redistribution on Si(111)-7x7 surface. Surf. Sci., 2008, 602, 638-643.

19. Wang, Y.; Wu, X.H.; Li, Y.F.; Zhou, Z.L. Mesostructured SnO<sub>2</sub> as sensing materials for gas sensors. Solid State Electron., 2004, 48, 627-632.

20. Liu, J.Q.; Gong, S.P.; Xia, J.; Quan, L.; Liu, H.; Zhou, D.X. The sensor response of tin oxide thin film to different gas concentration and the modification of the gas diffusion theory. *Sens. Actuators B*, 2009, 138, 289-295.
21. Simakov, V.; Voroshilov, A.; Grebennikov, A.; Kucherenko, N.; Yakusheva, O.; Kisin, V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO<sub>2</sub> sensors. *Sens. Actuators B*, 2009, 137, 456-461.
22. Varghese, O.K.; Malhotra, L.K. Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO<sub>2</sub> thin films. *Sens. Actuators B*, 1998, 53, 19-23.
23. Xi, L.J.; Qian, D.; Tang, X.C.; Chen, C.J. High surface area SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 108, 232-236.
24. Lu, G.H.; Huebner, K.L.; Ocola, L.E.; Gajdardziska-Josifovska, M.; Chen, J.H. Gas sensors based on tin oxide nanoparticles synthesized from a miniarc plasma source. *J. Nanomater.*, 2006, 2, 60828.
25. Ge, J.P.; Wang, J.; Zhang, H.X.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y.D. High ethanol sensitive SnO<sub>2</sub> microspheres. *Sens. Actuators B*, 2006, 113, 937-943.
26. Chiu, H.-C.; Yeh, C.-S. Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their gas-sensing of alcohol. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 7256-7259.
27. Novel SnO<sub>2</sub> based optical sensor for detection of low ammonia concentrations in water at room temperatures M. Pisco , M. Consales , R. Viter , V. Smyntyna , S. Campopiano , M. Giordano , A. Cusano , A. Cutolo, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2005. V. 8, N 1. P. 95-99.
28. Nanocrystals of Zeolite Act as Enhanced Sensing Interface for Biosensing of Leviteracetum Jagriti Narang, Nidhi Chauhan, Nitesh Malhotra, C. S. Pundir *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES* DOI 10.1002/jps.24267

29. Lvov Y, Lu Z, Schenkman JB, Zu X, Rusling JF. 1998. Direct electrochemistry of myoglobin and cytochrome P450cam in alternate layer-by-layer films with DNA and other polyanions. *J Am Chem Soc* 120: 4073.
30. Thierry B, Winnik FM, Merhi Y, Tabrizian M. 2003. Bioactive coatings of endovascular stents based on polyelectrolyte multilayers. *Biomacromol* 125:7494..
31. Groth T, Lendlein A. 2004. Layer-by-layer deposition of polyelectrolytes—A versatile tool for the in vivo repair of blood vessels. *Angew Chem Int Ed* 43:926.
32. Walcarius A. 2006. Zeolite-modified paraffin-impregnated graphite electrode. *J Solid State Electrochem* 10:469–478.
33. Walcarius A, Rozanska S, Bessiere J, Wang J. 1999. Screenprinted zeolite-modified carbon electrodes. *Analyst* 124:1185– 1190
34. Valdes MG, Cordoves-P ´ erez AI, D ´ ´ ıaz-Garc´ ıa ME. 2006. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *Trends Anal Chem* 25:24–30..
35. J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH, New York, 2010.
36. M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, *Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, Microporous and Mesoporous Materials*, 189 (2014) 11-21.
37. A.A. Ismail, R.M. Mohamed, I.A. Ibrahim, G. Kini, B. Koopman, *Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366 (2010) 80–87.
38. V. Valtchev and S. Mintova and L. Konstantinov, *Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation, Zeolites*. 15 (1995) 679-683.

39. E. Geus, A. Mulder, D. Vischjager, J. Schoonman, H. van Bekkum, Synthesis of a ceramic zeolite membrane by means of a dip-coating technique, *Key Engineering Materials*. 61- 62 (1991), 461-464.
40. E. Geus, H. van Bekkum, W. Bakker and J. Moulijn, High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments, *Microporous Materials*. 1(2) (1993) 131-147.
41. S. Mintova, J. Edlund, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, Continuous films of zeolite ZSM-5 on modified gold surfaces, *Chem. Commun.* (1997) 15-16.
42. K. J. Balkus, Jr. and Ashley S. Scott, Zeolite Coatings on Three-Dimensional Objects via Laser Ablation, *Chem. Mater.* 11(2) (1999) 189–191.
43. A.S. Fiorillo, S.A. Pullano, R. Tiriolo, J.D. Vinko, Iono-Electronic Interface Based on Innovative Low Temperature Zeolite Coated NMOS (Circuits) for Bio-nanosensor Manufacture, *Nanomaterials for Security, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. (2016) 201-214.
44. E. Erdem, N. Karapinar, R. Dona, Zeolite-based Materials for Gas Sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*. 280(2) (2004) 309-314.
45. W. Rondón, D. Freire, Z. de Benzo, A.B. Sifontes, Y. González, M. Valero, J.L. Brito, Application of 3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *American Journal of Analytical Chemistry*. 4 (2013) 584-593.
46. C.R. Melo, H.G. Riella, N.C. Kuhnen, E. Angioletto, A.R. Melo, A.L. M. Bernardin, M. R. da Rocha, L. da Silva, Synthesis of 4A Zeolites from Kaolin for Obtaining 5A Zeolites through Ionic Exchange for Adsorption of Arsenic, *Materials Science and Engineering B*. 177(4) (2012), 345-349.

47. A.R. Loiola, J.C.R.A. Andrade, J.M. Sasak, L.R.D. da Silva, Structural Analysis of Zeolite NaA Synthesized by a Cost-Effective Hydrothermal Method Using Kaolin and Its Use as Water Softener, *Journal of Colloid and Interface Science*. 367(1) (2012) 34-39.
48. I. Kucherenko, O. Soldatkin, B. O. Kasap, S. K. Kirdeciler, B. A. Kurc, N. Jaffrezic-Renault, A. Soldatkin, F. Lagarde and S. Dzyadevych, Nanosized zeolites as a perspective material for conductometric biosensors creation, *Nanoscale Research Letters*. 10(209) (2015) 1-9.
49. M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, J. Santamaria, Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors, *Catalysis Today*. 82 (2003) 179–185.
50. C. Lopez-Bastidas, E. Smolentseva, V. Petranovskii, R. Machorro, Plasmon Features of Coinage Metal Nanoparticles Supported on Zeolites, *Plasmonics*. 8(4) (2013) 1551-1558.
51. U. Bottoni, R. Tiriolo, S.A. Pullano, S. Dastoli, G.F. Amoruso, S.P. Nisticò, A.S. Fiorillo, Infrared Saliva Analysis of Psoriatic and Diabetic Patients: Similarities in Protein Components, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 63(2) (2016) 379-384.
52. X. Xu, J. Wang, Y. Long, Review, Zeolite-based Materials for Gas Sensors *Sensors*. 6 (2006) 1751-1764.
53. Y. Zheng, X. Li, Prabir K. Dutta, Review, Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors. *Sensors* 12(4) (2012) 5170–5194.
54. А. Ю. Никитин. Теория резонансных оптических эффектов на периодически-модулированных границах проводящих сред: Дисс... канд.физ.-мат..наук: Инст.радиофиз. и эл. Харьков, 2005. 26 с.
55. J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors Actuators B*, 54, (1999), 3-15.

56. Л. И. Бережинский, Л. С. Максименко, И. Е. Матяш, С. П. Руденко, Б. К. Сердега. Поляризационно-модуляционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса. *Оптика и спектроскопия*, 105 (2), (2008) 281-289.
57. S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly, An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique, *The review of scientific instruments*, 40 (6), (1969) 761.
58. Л. И. Бережинский, О. С. Литвин, Л. С. Максименко, И. Е. Матяш, С. П. Руденко, Сердега. Б. К. Размерные эффекты внутреннего отражения кластерных пленок золота в модуляционно-поляризационном представлении, *Оптика и спектроскопия*, 107 (2), (2009) 281-286.
59. M. Born, E. Wolf. 1999. *Principles of Optics* (Cambridge, Cambridge University Press. London, 952 p.
60. Никитенко Е.В. Фотоупругий эффект в кубических полупроводниках с неоднородным потенциалом: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Никитенко Евгений Васильевич. – К., 2004. – 127с.
61. Руденко С.П. Розмірні ефекти лінійної амплітудної анізотропії у явищі поверхневого плазмонного резонансу: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Руденко Світлана Петрівна. – К., 2011. – 144с.
62. Berezhinsky L.I. Polarization analysis of birefringence in uniaxially deformed silicon crystals / L.I. Berezhinsky, I.L. Berezhinsky, V.I. Pipa [et al.] // *Semicond. Phys. - Quant. Electron. and Optoelectron.* – 2007. – Vol.10, №1. – P. 49-54.
63. Пат. 80876 Україна, МПК(2006) G01J4/00, G01N21/21, G01N21/55 Пристрій для аналізу бімолекулярних середовищ / Бережинский Л.Й., Венгер С.Ф., Маслов В.П., Коломзаров Ю.В., Сердега Б.К., Полторейко С.П.;

заявник та патентовласник Ін-т фіз. напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. – заявл. 14.11.05 ; опубл. 12.11.07, Бюл. №18.

64. Сердега Б.К. Модуляційна поляриметрия: монографія – Київ: Наук. Думка, 2011. – 238 с.

65. Jaspersen S.N. An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique / S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly // The review of scientific instruments. –1969. – Vol.40, №6. – P. 761-767.

67. В.К. Serdega, S.P. Rudenko, L.S. Maksimenko, I.E. Matyash, “Plasmonic optical properties and the polarization modulation technique,” *Polarimetric Detection, Characterization and Remote Sensing*, Springer. (2011) 473-500.

68. Руденко С.П. Розмірні ефекти лінійної амплітудної анізотропії у явищі поверхневого плазмонного резонансу: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Руденко Світлана Петрівна. – К., 2011. – 144с.

69. Аззам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Аззам, Н. Башара ; [пер. с англ. под ред. А. В. Ржанова]. – М: Мир, 1981. – 572с.

70. Толочко А. Структура і спектральні властивості нових композитів на основі метал-алканоатів з наночастинками / А. Толочко, П. Теселько, А. Ляцова, Д. Федоренко, Г. Клімушева, Т. Мирна, В. Асаула // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, № 4. – С.360-366.

71. A.S. Fiorillo, S.P. Rudenko, M.O. Stetsenko, et al., Optical Polarization Properties of Zeolite Thin Films: Aspects for Medical Applications, *IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications*, Benevento, Italy, (2016) 332-335 DOI: 10.1109/MeMeA.2016.7533757.

72. A.S. Fiorillo, R. Tiriolo, S.A. Pullano, Absorption of Urea into zeolite layer integrated with microelectronic circuits. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 14(2) (2015).

73. A.S. Fiorillo, Deposition of zeolite thin layers onto silicon wafers for biomedical use. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 11(4) (2012) 654–656.
74. M.O. Stetsenko, I.E. Matyash, S.P. Rudenko, I.A. Minailova, L.S. Maksimenko, B.K. Serdega, New Type of Plasmonic Biosensors Based on Modulation Polarimetry Technique, *IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering*, Lviv, Ukraine (2017) 100-103.
75. S.N. Jasperson, S.E. Schnatterly, An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique. *Rev. Sci. Instrum.* 40(6) (1969) 761.
76. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
77. A. Gerrard, J. M. Burch, *Introduction to Matrix Methods in Optics*. Wiley, London, 1975.
78. R.M.A. Azzam, N.M.I. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland, New York, 1989.
79. L.S. Maksimenko, I.E. Matyash, I.A. Minaïlova, O.N. Mishchuk, S.P. Rudenko, B.K. Serdega, Polarization stokes polarimetry of the amplitude and phase characteristics of surface plasmon polariton resonance. *Optics and Spectroscopy* 109(5) (2010) 808–813.
80. Стеценко М.А. Анализ результатов аппроксимации спектральных характеристик поверхностного плазмонного резонанса аналитическими функциями // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 2014. – № 49. – С. 93–97.
81. *Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах: Монография* /Под ред. В.А. Смынтыны - Одесса: 2015, 240 с.
82. PDF-ICDD, Power Diffraction File (Set-1-S1) International Centre for Diffraction Data.

83. S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamental and Application*, Springer, New York, 2007.