

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

**Приладобудівний факультет
Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій**

«На правах рукопису»
УДК _____

До захисту допущено:
Завідувач кафедри
_____ Володимир ЄРЕМЕНКО
«___» _____ 2022 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

**за освітньо-професійною програмою «Інформаційні вимірювальні
технології»**

**зі спеціальності 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна
техніка»**

**на тему: «Визначення товщини нанорозмірних металевих плівок
оптичних сенсорів»**

Виконала:

студентка II курсу, групи ПІ-12мп
Григорчук Марія Олександрівна _____

Керівник:

асистент, доктор філософії (PhD)
Дорожинська Ганна Василівна _____

Консультант з розділу «Розробка СТАРТАП-проектів»:

професор, д.е.н.
Бояринова Катерина Олександрівна _____

Рецензент:

професор, д.п.н.
Протасов Анатолій Георгійович _____

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

Студент (-ка) _____

Київ – 2022 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Приладобудівний факультет
Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)
Спеціальність – 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»
Освітньо-професійна програма «Інформаційні вимірювальні технології»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Володимир ЄРЕМЕНКО

«___» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію здобувачу

Григорчук Марія Олександрівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів», затверджена наказом по університету від « 09 » листопада 2022 р. № 4110-с.
2. Термін здачі здобувачем оформленої дисертації «15 » грудня 2022 р.
3. Об'єкт дослідження – оптичні сенсори поверхневого плазмонного резонансу.
4. Предмет дослідження – процес визначення товщини металевих шарів сенсорів поверхневого плазмонного резонансу (ППР).
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: виконати чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на їх спектри пропускання та форму резонансної характеристики ППР; провести експериментальне дослідження спектрів пропускання та резонансних характеристик сенсорів на основі ППР з різною товщиною нанорозмірних металевих шарів; розробка схемних рішень та конструкції системи для визначення товщини нанорозмірних металевих шарів; виготовити та протестувати розроблену систему визначення товщини металевих шарів сенсорів на основі ППР; розробити стартап-проект.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу презентація, макет системи.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 стаття в фаховому журналі, доповідь на науково-технічній конференції з публікацією тез.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
РОЗДІЛ 4. СТАРТАП-ПРОЄКТ	Бояринова К.О., д.е.н., проф.; завідувач кафедри економічної кібернетики КПП ім. Ігоря Сікорського		

9. Дата видачі завдання: 1.09.2022 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз існуючих методів визначення товщини нанорозмірних металевих шарів	01.09.2022 – 20.09.2022	
2	Чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на їх спектри пропускання та форму резонансної характеристики ППР	21.09.2022 – 10.10.2022	
3	Експериментальне дослідження спектрів пропускання та резонансних характеристик сенсорів на основі ППР з різною товщиною нанорозмірних металевих шарів	11.10.2022 – 27.10.2022	
4	Розробка схемних рішень та конструкції системи для визначення товщини нанорозмірних металевих шарів	28.10.2022 – 15.11.2022	
5	Виготовлення та тестування розробленої системи визначення товщини металевих шарів сенсорів на основі ППР	16.11.2022 – 30.11.2022	
6	Розробка стартап-проєкту	Листопад -грудень 01.12.2022 – 07.12.2022	
7	Оформлення розділів дисертації та підготовка до її захисту	08.12.2022 – 16.12.2022	
8	Захист МД	Грудень 2022	

Здобувач

(підпис)

Марія ГРИГОРЧУК

Науковий керівник

(підпис)

Ганна ДОРОЖИНСЬКА

РЕФЕРАТ

Актуальність теми. Для вимірювання низьких концентрацій досліджуваних речовин та аналізу процесів в нанорозмірних досліджуваних шарах в реальному часі використовують високочутливі оптичні сенсори на основі явища поверхневого плазмонного резонансу. Такі сенсори мають широке застосування для аналізу газових та рідких середовищ в харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, в екології та медицині.

Однією зі складових сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу є металева нанорозмірна плівка для поширення плазмонів на її поверхні. Існує певна оптимальна товщина металевої плівки для кожної довжини хвилі випромінювання, яка характеризується мінімальним значенням коефіцієнту відбиття та від якої залежать кутове положення мінімуму та ширини характеристики відбиття сенсора. У зв'язку з цим актуальною задачею є контроль та оптимізація товщини плівки стосовно зниження оптичних втрат.

Для того, щоб визначати товщину нанорозмірних плазмон-носійних шарів застосовують безліч методів контролю. Необхідно обґрунтувати використання простого фотометричного методу визначення товщини нанорозмірних плівок, нанесених на прозору діелектричну підкладку оптичних сенсорів, з метою експресного контролю параметрів плівки.

Об'єктом дослідження є оптичні сенсори поверхневого плазмонного резонансу.

Предмет дослідження – процес визначення товщини металевих шарів сенсорів поверхневого плазмонного резонансу.

Метою магістерської роботи є визначення впливу товщини нанорозмірних металевих шарів на їх спектри пропускання та форму резонансних характеристик сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу та розробка схемних рішень та конструкції системи для визначення товщини даних шарів.

Методи дослідження. Спектрофотометрія, рефрактометрія на основі явища поверхневого плазмонного резонансу, методи математичної обробки інформації, системний аналіз.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що набуло подальшого розвитку дослідження впливу товщини металевого шару на форму резонансної характеристики сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу та спектральні характеристики, що дозволило встановити залежність між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання нанорозмірних шарів та обрати оптимальну довжину хвилі випромінювання.

Практична цінність полягає в розробці системи визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів із застосуванням макету експресної малогабаратної вимірювальної установки з малою потужністю споживання та з обраною оптимальною довжиною хвилі випромінювання.

Апробація роботи. Результати роботи висвітлені в наступних статтях та публікаціях:

1. Дорожинська Г. В., Григорчук М. О., Дорожинський Г. В. Визначення товщини плазмон-носійних шарів фотометричним методом / Оптиелектроніка та напівпровідникова техніка. – 2022. – №57. – С. 152-159.

2. Григорчук М. О., Дорожинська Г. В. Визначення товщини нанорозмірних плівок фотометричним методом / XVIII Науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Ефективність та Автоматизація інженерних рішень у приладобудуванні». – Київ, Україна. – 06-07 грудня, 2022.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, товщина нанорозмірних плівок, спектрофотометрія, довжина хвилі, спектральні характеристики.

ABSTRACT

Actuality of the theme. Highly sensitive optical sensors based on the phenomenon of surface plasmon resonance are used to measure low concentrations of the investigated substances and analyze processes in the nanoscale investigated layers in real time. Such sensors are widely used for the analysis of gas and liquid environments in the food, chemical, pharmaceutical industry, ecology and medicine.

One of the components of sensors based on the phenomenon of surface plasmon resonance is a metal nanoscale film. It is used for the spreading of plasmons on its surface. There is a certain optimal thickness of the metal film for each wavelength of radiation, which is characterized by the minimum value of the reflection coefficient and which depends on the angular position of the minimum and the width of the reflection characteristic of the sensor. In this regard, the control and optimization of the film thickness in relation to the reduction of optical losses is an actual task.

Many control methods are used to determine the thickness of nanoscale plasma-carrying layers. It is necessary to substantiate the use of a simple photometric method for determining the thickness of nanoscale films applied to a transparent dielectric substrate of optical sensors, with the aim of express control of film parameters.

The object of the research is surface plasmon resonance optical sensors.

The subject of the research is the process of measuring the thickness of metal layers of surface plasmon resonance sensors.

The purpose of the master's thesis is to determine the influence of the thickness of nanoscale metal layers on their transmission spectra and the shape of the resonance characteristics of sensors based on the phenomenon of surface plasmon resonance, and to develop circuit solutions and system design for determining the thickness of these layers.

Research methods. Spectrophotometry, refractometry based on the phenomenon of surface plasmon resonance, methods of mathematical information processing, system analysis.

The scientific novelty of the work is that the study of the effect of the thickness of the metal layer on the shape of the resonance characteristic of sensors based on the phenomenon of surface plasmon resonance and spectral characteristics has been further developed, which made it possible to establish the dependence between the thickness and the corresponding transmittance coefficients of nanoscale layers and to choose the optimal wavelength of radiation.

The practical value lies in the development of a system for determining the thickness of nanoscale metal films of optical sensors using the layout of an express small-sized measuring unit with low power consumption and with the selected optimal wavelength of radiation.

Approbation of the work. The results of the work are covered in the following articles and publications (submitted for publication):

1. Dorozhynska H.V., Hryhorchuk M.O., Dorozhynskyi H. V. Determination of the thickness of plasma-carrying layers by the photometric method / Optoelectronics and semiconductor technology. – 2022. – No. 57. – P. 152-159.

2. Hryhorchuk M. O., Dorozhynska H. V. Determination of the thickness of nanoscale films by the photometric method / XVIII Scientific and practical conference of students, graduate students and young scientists "Efficiency and Automation of Engineering Solutions in Instrumentation". - Kyiv, Ukraine. – December 06-07, 2022.

Key words: surface plasmon resonance, thickness of nanoscale films, spectrophotometry, wavelength, spectral characteristics.

ЗМІСТ

ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	11
1.1 Класифікація оптичних сенсорів	11
1.2 Оптичні сенсори на поверхневих хвилях	15
1.3 Вплив товщини металевої плівки на характеристики оптичних сенсорів	18
1.4 Технологія отримання нанорозмірних плівок	21
1.5 Методи визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів	23
Висновки до розділу 1	29
РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТОВЩИНИ МЕТАЛЕВИХ ШАРІВ	30
2.1 Теоретичне підґрунтя математичних моделей	30
2.2 Чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на їх спектри пропускання	31
2.3 Чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на форму резонансної характеристики ППР	36
Висновки до розділу 2	40
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ З РІЗНОЮ ТОВЩИНОЮ МЕТАЛЕВОГО ШАРУ	42
3.1 Об'єкт дослідження, аналітичне обладнання та методика експерименту	42
3.2 Виміряні спектри пропускання та резонансні характеристики	44
3.3 Експериментальне обґрунтування концепції дисертаційної роботи	47
Висновки до розділу 3:	49
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ МАКЕТНОГО ЗРАЗКУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ ПЛІВОК ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ	51
4.1. Часткове технічне завдання на проєктування приладу	51
4.2. Розроблення схеми електричної принципової	54
4.3. Розрахунок елементів схеми електричної принципової	58
4.4. Розрахунок споживаної потужності елементами схеми приладу	62
4.5. Розрахунок похибок вимірювання	62
4.6. Виготовлення, складання та тестування макету приладу	67

Висновки до розділу 4	74
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЄКТУ «ЕКО-ФРЕНДЛІ»	76
5.1 Опис ідеї проєкту	76
5.2 Технологічний аудит ідеї проєкту	78
5.4 Розроблення ринкової та маркетингової програми стратегії проєкту....	86
5.5 Створення команди проєкту	90
5.6 Інформаційна карта «Еко-Френдлі».....	94
Висновки до розділу 5	96
Висновки.....	98
Список використаних джерел	100
ДОДАТОК А. СХЕМА ЕЛЕКТРИЧНА ПРИНЦИПОВА	106
ДОДАТОК Б. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ.....	108
ДОДАТОК В. АКТ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	110

ВСТУП

Методи, засновані на поверхневому плазмонному резонансі (ППР), приваблюють дослідників, насамперед, можливістю реєстрації взаємодій без використання міток, високою чутливістю, точністю та відтворюваністю результатів. Процеси масопереносу між середовищем та сенсорною поверхнею в ході утворення та дисоціації міжмолекулярних комплексів реєструються у вигляді залежності сигналу сенсора від часу (сенсограми). На підставі цих залежностей можна розрахувати кінетичні та рівноважні константи реакції комплексоутворення. Дані про зміни сенсограм за різних температур дозволяють обчислити термодинамічні характеристики реакції: зміни вільної енергії Гіббса, ентальпії та ентропії.

Однією зі складових приладів ППР є металеві нанорозмірні плівки. До основних факторів, які вносять невизначеність у вимірювання методом ППР, відносять вплив конструкторсько-технологічних факторів, зокрема, відхилення товщини плазмон-носійного шару від номінального значення. Тому контроль товщини металевого шару ППР-сенсорів є актуальною задачею.

Відомі методи вимірювання товщин не цілком задовольняють вимоги ППР, тому було вирішено взяти за тему роботи створення вимірювальної системи, яка враховуватиме особливості ППР. Створено простий фотометричний прилад з метою експресного контролю параметрів плівки та врахування їх з метою зменшення невизначеності вимірювання методом поверхневого плазмонного резонансу.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Класифікація оптичних сенсорів

Сенсор - це аналітичний прилад, що складається з двох основних складових: чутливого елемента, наприклад, біологічного розпізнавального елемента для специфічної взаємодії з аналітом, та фізичного перетворювача, що реагує на зміну складу аналізованого компонента чи параметра, функціонально зв'язаного з ним [1].

Найбільш поширеними оптичними сенсорами є: абсорбційні (фотометри, спектрометри); флюорисцентні (флюориметри, FRET-спектрометри); хемілюмінесцентні; ППП-сенсори: SPR, LSPR, SERS.

Для методів фотометрії найважливішою складовою випробувань є дві групи приладів: фотометри (рис. 1.1, а) і спектрофотометри (рис. 1.1, б) – пристрої, що дозволяють реєструвати інтенсивність світла в певному діапазоні довжин хвиль.

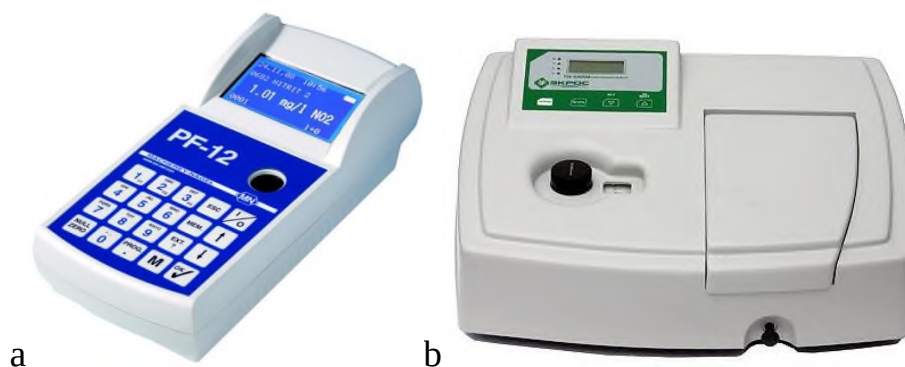


Рис. 1.1. Абсорбційні прилади: а – фотометр, б – спектрофотометр

Технічно спектрофотометр від фотометра відрізняється облаштуванням вибору реєстрованих довжин хвиль. Для фотометрів – це світлофільтри з досить широким діапазоном пропускання, для спектрофотометрів – це дифракційні ґратки або призма з кращою селективністю по довжинах хвиль і розширеним спектральним діапазоном. Сукупність методів молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу заснована на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання у видимій, ІЧ та УФ областях

молекулами. Концентрацію потрібного зразка визначають за законом Бугера-Ламберта-Бера.

Методи флуоресцентної спектроскопії знаходять широке застосування в дослідженнях таких складних субмолекулярних об'єктів, як міцели, ліпосоми, біологічні клітини та їхні компоненти [2]. За своїми аналітичними можливостями деякі з них є унікальними, оскільки дають змогу реєструвати випромінювання одного кванта світла в об'ємі, меншому за 1 мкм³, або фіксувати молекулярні явища у фемтосекундній шкалі часу. У дослідженнях субмолекулярних об'єктів часто використовуються допоміжні інструменти — флуоресцентні зонди — молекули, здатні після поглинання кванта світла оптичного діапазону випромінювати новий квант світла (рис. 1.2).

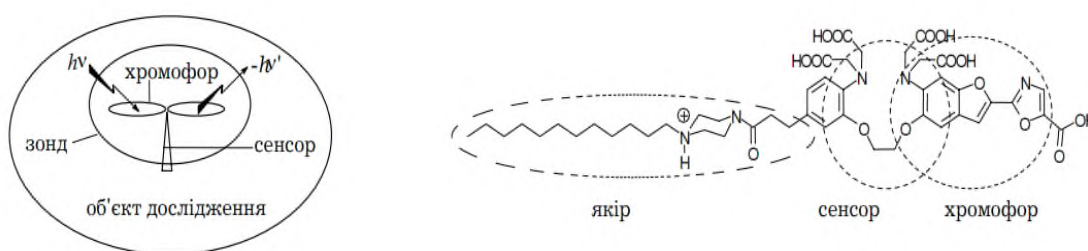


Рис. 1.2. Принцип роботи та схема флуоресцентного зонда на прикладі клітинного індикатора іонів Ca^{2+} (приклад вибрано з [3])

Резонансна передача енергії за Ферстером (FRET), резонансна передача енергії (RET) або електронна передача енергії (EET) — це механізм, що описує передачу енергії між двома світлочутливими молекулами (хроматофорами) [4]. Донорний хроматор, який спочатку перебуває у своєму електронно-збудженому стані, може передавати енергію до акцепторного хроматора за допомогою безвипромінювального диполь-дипольного зв'язку [5]. Ефективність цієї передачі енергії обернено пропорційна шостій степені відстані між донором і акцептором, що робить FRET надзвичайно чутливим до невеликих змін відстані [6,7].

У хемілюмінесцентних методах реєструється світіння, обумовлене власною енергією досліджуваного об'єкта, яка виділяється в результаті протікання хімічної реакції. Для вимірювання хемілюмінесценції не потрібно

впливу зовнішньої енергії на об'єкт, тому хемілюмінесцентні методи мають такі особливості:

- Вимірювання носять абсолютний характер.
- Чутливість хемілюмінесцентних методів залежить тільки від чутливості апаратури та може бути суттєво підвищена технічними засобами.
- З'являється можливість отримання нової інформації про функціональний стан досліджуваного об'єкта шляхом аналізу змін інтенсивності власного світіння.

Високочутливими та корисними для широкого застосування є ППР-сенсори. Поверхневий плазмонний резонанс — це явище поглинання р-поляризованого світла поверхневими електронами металевої плівки (наприклад, срібло або золото) за певних умов резонансу, визначених дисперсійними співвідношення поверхневих плазмонів [8-10]. Цей резонансний стан надзвичайно чутливий до показника заломлення та товщини діелектричного середовища (воно може бути рідиною, газом або твердим тілом) у контакті з металевою поверхнею. За останні 20 років явище ППР набуло значного поширення з багатьма розробками та інтеграцією у корисну техніку для визначення показника заломлення та зміни товщини, що дозволило створити оптичні сенсори вимірювання концентрації хімічних речовин, вологості, тиску, температури та біомолекулярних взаємодій [11-19].

Локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР, LSPR — Localized Surface Plasmon Resonance) генерується металевими наночастинками, як правило, золотом або сріблом, у порівнянні з безперервною плівкою золота, яка використовується в традиційному ППР-аналізі. ЛППР створює сильний пік резонансного поглинання у видимому діапазоні світла, причому його положення дуже чутливе до локального показника заломлення, що оточує частинку. Тому ЛППР вимірює невеликі зміни в довжині хвилі позиції поглинання, а не кут світла, відбитого від золотої плівки, як у традиційному ППР-аналізі.

Менша довжина загасання ЛППР порівняно з ППР проілюстрована на рис. 1.3. Цей менший обмежений діапазон чутливості означає, що ЛППР більш чутливий до процесів молекулярного зв'язування на поверхні. На довжину загасання та чутливість, пов'язані з ЛППР, впливають зовнішні фактори, такі як температурний дрейф або буферні зміни показника заломлення.

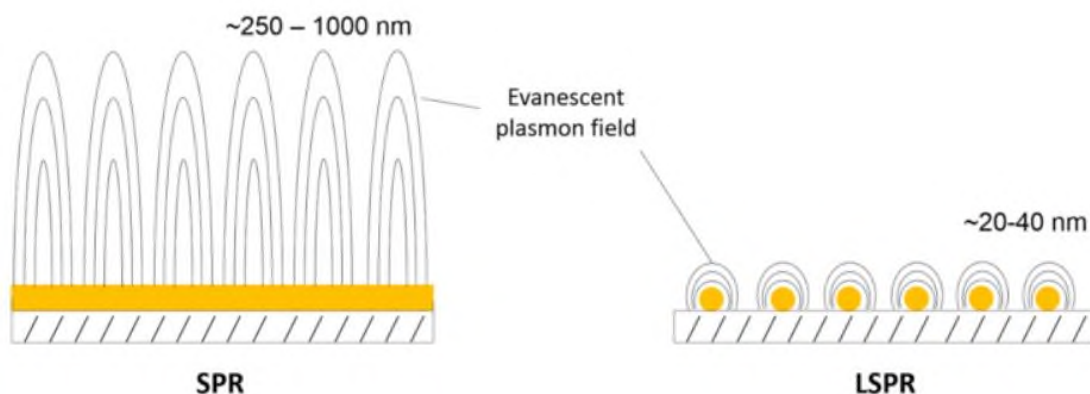


Рис. 1.3. Відмінності між ППР та ЛППР у загасанні плазмонного поля

Поверхнево-посилена Раманівська спектроскопія (SERS – Surface enhanced Raman scattering, or spectroscopy) — це техніка покращення, яка використовується для подолання проблем, які спостерігаються при слабкому комбінаційному розсіюванні.

Широко визнано, що як електромагнітне, так і хімічне посилення відіграють певну роль, причому електромагнітні ефекти мають більш значне посилення, рис. 1.4.

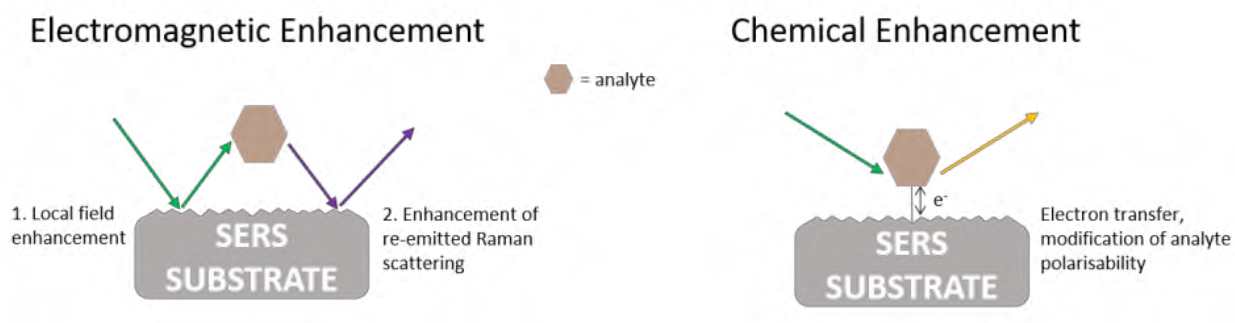


Рис. 1.4. Механізми електромагнітного та хімічного посилення для SERS

Однак точні механізми ефекту SERS все ще обговорюються сьогодні.

1.2 Оптичні сенсори на поверхневих хвилях

Технологія ППР-детекції має універсальний характер і дозволяє реєструвати взаємодії як низькомолекулярних об'єктів, і макромолекул, їх агрегатів, вірусів і навіть цілих клітин. Це зумовило інтенсивне застосування методу в фундаментальних дослідженнях, медицині, екологічному моніторингу, контролі безпеки харчових продуктів та інших галузях [20]. Останнім часом значні зусилля спрямовані на вдосконалення ППР-техніки – збільшення чутливості детекції [21] та створення систем для одночасної реєстрації багатьох взаємодій [22]. Практична реалізація цих розробок забезпечить ще ширше застосування ППР-методів.

У переважній більшості випадків для збудження ППР використовується система, що складається з прозорого матеріалу з високим показником заломлення (наприклад, кварцу [23]) та нанесеної на його поверхню тонкої золотої плівки. Протилежний бік плівки контактує з аналізованим середовищем. Переважне використання золота у таких системах обумовлено високою хімічною стійкістю цього металу [24].

Виникнення ППР можливе при дотриманні умов повного внутрішнього відбиття [25]. Явище повного відбиття засноване на тому, що при проходженні світла з більш оптично щільного середовища в менш оптично щільне заломлений промінь відхиляється від нормалі до поверхні розділу середовищ (кут заломлення більший за кут падіння). Якщо збільшити кут падіння настільки, що кут заломлення стане більше 90 градусів, то світло не зможе проникнути вглиб середовища з меншим показником заломлення, і більшість світлової енергії (при низькій екстинкції) відіб'ється від поверхні розділу середовищ (рис. 1.5).

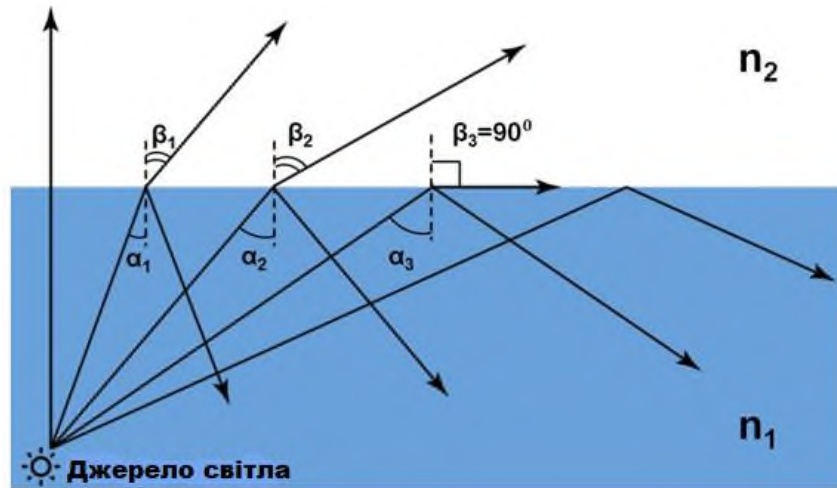


Рис. 1.5. Ефект повного внутрішнього відбиття

n_1 і n_2 – показники заломлень двох середовищ ($n_1 > n_2$); α_i – кути падіння; β_i – кути заломлення; кути зі значенням $> \alpha_3$ називаються кутами повного внутрішнього відбиття (в даному діапазоні кутів заломлених променів немає).

Електричне поле фотонів все ж таки проникає в менш оптично щільне середовище, але лише на відстань порядку довжини хвилі світла. Якщо при цьому на межі розділу знаходиться шар провідного матеріалу з товщиною менше довжини хвилі збуджуючого світла, то проникаюче в нього електромагнітне поле викликає коливання вільних електронів (рис. 1.6). Для ефективного збудження таких коливань частота світла повинна бути нижчою за власну частоту коливань електронів (плазмової частоти) [26,27]. Тому при збудженні ППР в металевих плівках використовується світло з частотою видимого та ближнього інфрачервоного діапазону спектру, так як плазмова частота більшості металів знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні.

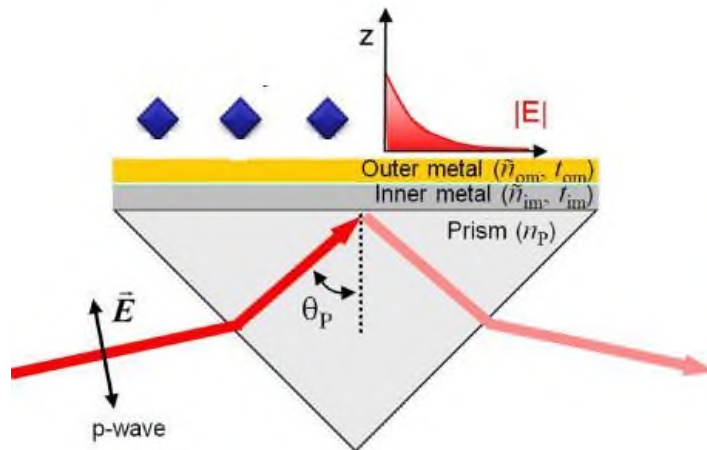


Рис. 1.6. Збудження поверхневого плазмона на провіднику

Резонансне поглинання енергії світла електронними коливаннями виникає за умови рівності вектора імпульсу поверхневого плазмона та проекції вектора імпульсу фотона на межу розділу середовищ [28]. Параметри першого із цих векторів залежать від властивостей провідника та показників заломлення середовищ, що межують з ним, а другого – від частоти та кута падіння світла. Якщо виконуються умови резонансу, то інтенсивність відбитого світла різко зменшується внаслідок переходу частини енергії світлової хвилі в енергію плазмону (рис.1.7).

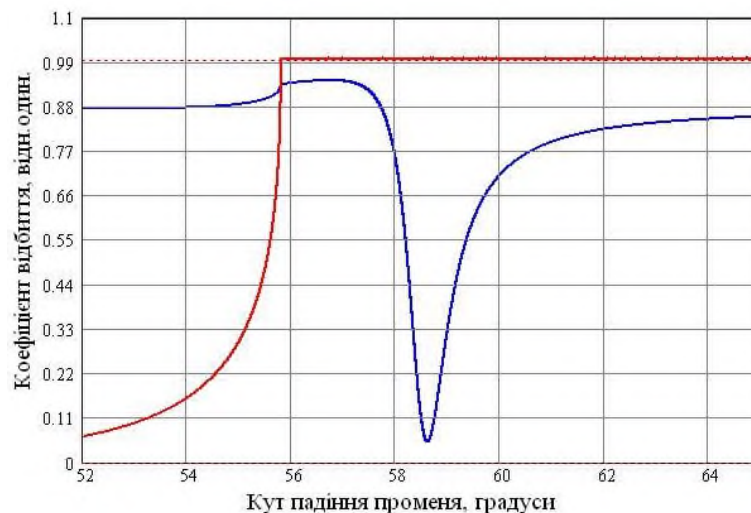


Рис. 1.7. Характеристики відбиття без плазмон-носійного шару (червона лінія) та з плазмон-носійним шаром (синя лінія)

Мінімальні зміни показника заломлення у приграничній області, спричинені зміною складу середовища, призводять до змін умов ППР (рис.1.8).

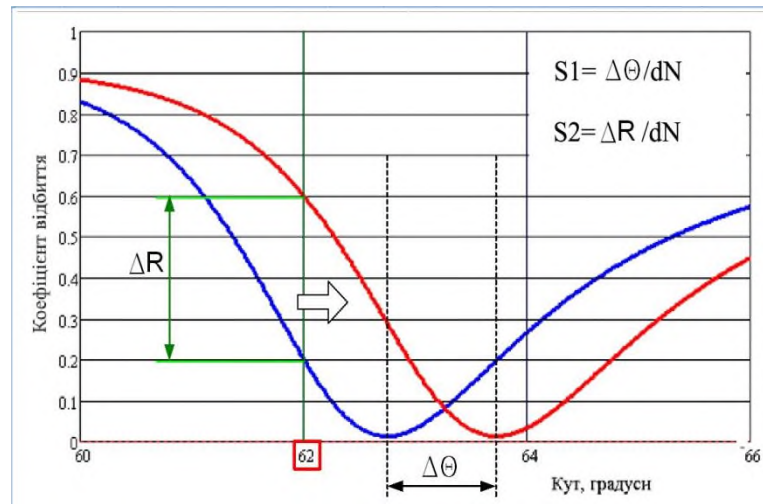


Рис. 1.8. Ілюстрація зсуву мінімуму характеристики відбиття ППР при зміні показника заломлення зовнішнього середовища

Це дозволяє, реєструючи параметри відбитої хвилі, в режимі реального часу детектувати утворення комплексів на межі середовищ. Реєстрованими параметрами можуть бути резонансна частота світла при фіксованому куті падіння променя або резонансний кут падіння променя при фіксованій частоті, і навіть амплітуда чи фаза світла. Перші два типи ППР-детекції називають також спектроскопією поверхневих плазмонів з частотними та кутовими спектрами, відповідно [29].

1.3 Вплив товщини металевої плівки на характеристики оптичних сенсорів

Вплив товщини та морфології на оптичні константи тонких полікристалічних плівок обумовлено ефектами розсіювання вільних електронів на межах зерен усередині плівки та на її поверхні, які складають значну долю оптичних втрат [30]. У зв'язку з цим представляє інтерес можливість контролю та оптимізації морфології плівки стосовно зниження оптичних втрат, тобто пошук оптимальних режимів осадження тонких плівок (швидкість осадження, температурний режим та ін.) [31].

Слід відзначити, що як тільки товщина плівки становить менше 20 нм, можна отримати острівну або сильно шорстку поверхню плівки, і слід враховувати ефекти квантового обмеження [32,33].

В роботі «Optical constants and structural properties of thin gold films» таких авторів: Dmitry I. Yakubovsky, Aleksey V. Arsenin, Yury V. Stebunov, Dmitry Yu. Fedyanin, and Valentyn S. Volkov, морфологію поверхні та товщину тонких плівок Au досліджували за допомогою АСМ (атомно-силової мікроскопії) в режимі постукування. Лінійне сканування було виконано для плівок різної товщини на площі з найбільшою різницею між висотами сходинок. Для кожного зразка було виконано декілька АСМ-сканувань тієї самої області (і з однаковими параметрами сканування). Таким чином, наприклад, рис. 1.9 (а) демонструє типове лінійне сканування поверхні тонкої плівки Au, що виявляє крок висоти приблизно 25 нм, який, як виявилось, близький до товщини плівки, визначеної за даними XRD (X-ray Powder Diffraction). Порівняння результатів XRD та АСМ вимірювань товщини для різних плівок показано на вставці рис. 1.9 (b). Встановлено, що ці значення добре збігаються для всіх тестів (в інтервалі приблизно 1 нм).

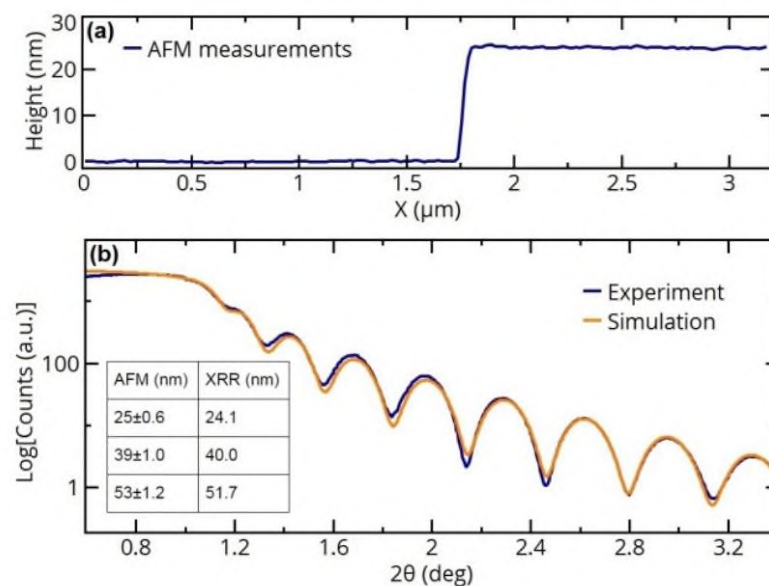


Рис. 1.9. Результати сканування плівки золота: а – профіль поверхні висоти сходинок, зображений за допомогою АСМ, що дає 25 нм для товщини плівки; б – результати підгонки кривої XRD, що дає товщину плівки 24,1 нм; на вставці (b) представлено порівняння результатів XRD і АСМ вимірювань товщини для трьох різних тонких плівок

Результати XRD (рис.1.11) та АСМ (рис. 1.10) аналізу показують, що розміри зерен тонких плівок Au збільшуються зі збільшенням товщини

плівки від ~20 до 176 нм (тобто внутрішня структурна однорідність золота покращується для більш товстих плівок).

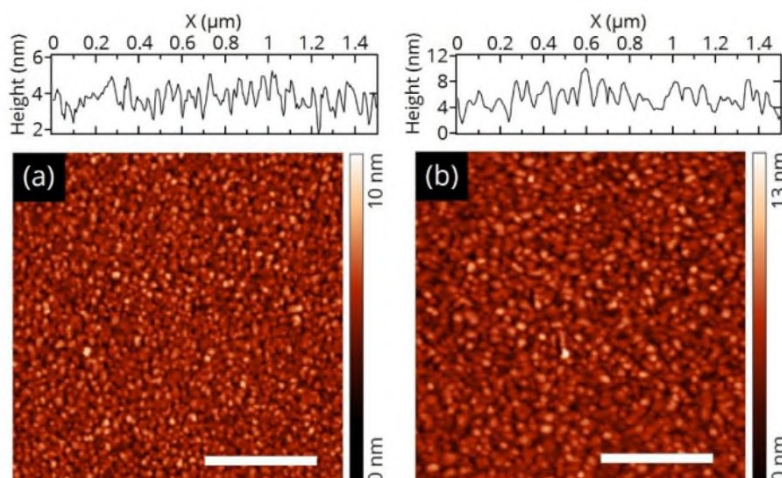


Рис. 1.10. АСМ зображення морфології поверхні нанесених плівок Au. Товщина плівки виявилася близькою до ~44 нм (a) і ~117 нм (b). Масштабна шкала на обох панелях становить 500 нм

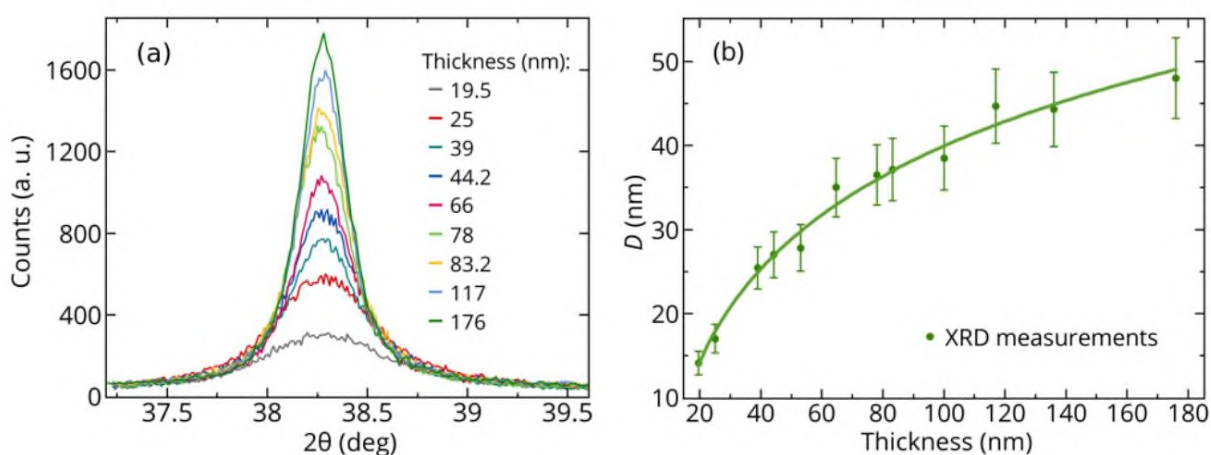


Рис. 1.11. XRD $\theta/2\theta$ вимірювання нанесених плівок золота: а – Au (111) дифракційні піки різних кольорів, що відповідають різним товщинам плівки; б – середній розмір кристалітів, оцінений для різних плівок у порівнянні з товщиною плівок (з нелінійною кривою, підігнаною до експериментальних даних)

Оптичні втрати значно зростають із зменшенням товщини плівки приблизно нижче 80 нм.

При збільшенні товщини плівки збільшується параметр затухання Друде γ (демонструється різке збільшення діапазону товщин від приблизно 20 до 80 нм), що слід віднести до більшого внеску розсіювання меж зерен на менших товщинах, що збільшує загальні оптичні втрати (рис. 1.12).

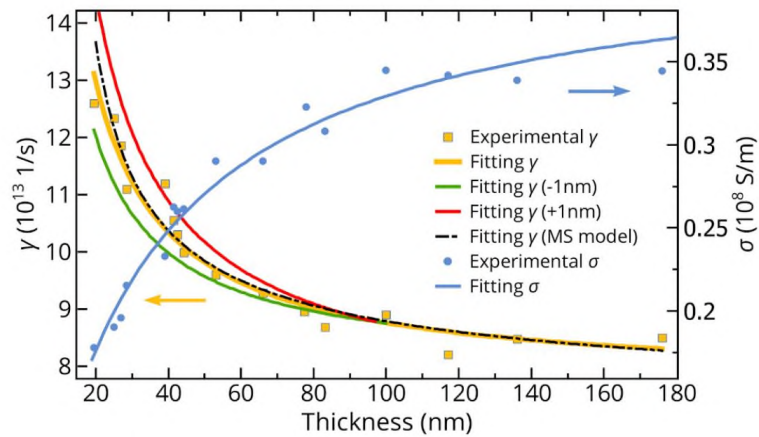


Рис. 1.12. Експериментально отримана швидкість затухання γ

Провідність плівки зростає зі збільшенням товщини плівки (що обернено пропорційно до залежності, отриманої для коефіцієнта затухання Друде γ), демонструючи вплив зміни полікристалічної структури плівок золота на їх оптичні та електричні властивості.

Збільшення середнього розміру кристалітів від 14 до 49 нм призводить до збільшення добротності біосенсора ППР до 60% (рис. 1.13).

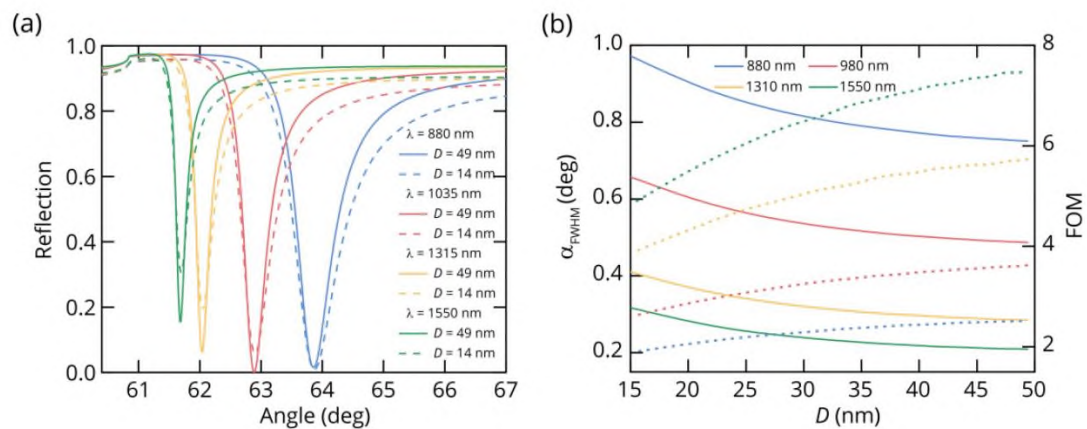


Рис. 1.13. (a) Характеристики відбиття ППР для плівок золота з різною кристалічністю та при чотирьох різних довжинах хвиль лазерного випромінювання; (b) Повна ширина на половині максимуму та добротність для біосенсору ППР на основі тонких плівок золота з різною кристалічністю.

1.4 Технологія отримання нанорозмірних плівок

Важливим фактором є вплив рельєфу поверхні металевого шару на поглинання світла, оскільки лише поверхня характеризується наявністю

сильного електричного поля. Отже, шорсткість поверхні металу шару визначає істотний вплив на поширення поверхневих плазмонів, яка, в результаті розсіювання енергії призводить до раннього розпаду плазмонів і зниження їх фазової швидкості [34-37].

Основним фактором, що впливає на структурні властивості металевих шарів, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі – швидкість осадження та температура підкладки [38,39]. У випадку золотого металевого шару забезпечується швидкість осадження від 4 до 5 нм/с з максимальною щільністю, а також відтворюваними оптичними параметрами і гладкою однорідною поверхнею. У той же час за низької швидкості осадження утворюється дрібнодисперсна, шорстка і пухка структура шарів, тоді як високі швидкості осадження призводять до крупнозернистої структури поверхні [40]. Для зменшення впливу рельєфу підкладки на поверхневу шорсткість наплавлених шарів металу, поверхня підкладки готується за допомогою традиційної оптичної технології, яка зазвичай використовується при виготовленні оптичної частини [41]. При альтернативному способі дії на структуру і властивості металевих шарів відбувається термічний відпал [42].

Для шарів, що кристалізуються в умовах значного переохолодження при кімнатній температурі, термічний відпал є ефективним стабілізуючим фактором [43]. Така термічна обробка знижує концентрацію дефектів кристалічної решітки, структура цих шарів переходить до більш стійкого термодинамічного стану, який характеризується більш стійкими оптичними властивостями [44]. У полікристалічних шарах золота і срібла найбільш істотні зміни в структурі відбуваються зі збільшенням розмірів зерен протягом перших 5-10 хв відпалу при відносно низьких температурах (не перевищуючи 300 °С) [45]. Щоб забезпечити мінімальну шорсткість, рекомендовано відпалювати при температурі 120 °С [46].

1.5 Методи визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів

Для розробки та технології виготовлення різноманітних приладів оптоелектроніки та оптичних наносенсорів важливо прецизійно контролювати товщину нанорозмірних плівок матеріалів під час їх нанесення на підкладку. Нижче розглянуті найбільш поширені методи вимірювання товщини плівок.

Атомно-силова мікроскопія

Завдяки високому просторовому дозволу основним інструментом вивчення рельєфу поверхні в нанометровому масштабі нині є атомно-силова мікроскопія (АСМ). Ключовими елементами АСМ є п'єзоелектричний сканер та зонд. За допомогою першого здійснюється переміщення у просторі зразка або зонда та здійснюється розгортка атомно-силового зображення (АСМ-зображення). Крім того, за допомогою п'єзоелектричного сканера реалізується підтримка постійної сили взаємодії між зондом і поверхнею зразка. Сучасні прилади оснащені сканерами, які здатні переміщувати зонд у площині на 100 мкм та на 10 мкм у вертикальному напрямку. При цьому «делікатності» п'єзоелектричних маніпуляторів достатньо для реалізації атомарного дозволу [47].

Говорячи про сучасні прилади, слід зазначити, що в даний час п'єзосканери мають систему ємнісних сенсорів, що контролюють реальне переміщення сканера. Це дозволяє позбавитися основних проблем п'єзосканерів АСМ: нелінійності, «крипу» гістерезису.

Другим ключовим елементом АСМ є зонд. Зонд є плоскою пружиною (кантилевером) довжиною 100-400 мкм, один кінець якої жорстко закріплений (рис. 1.14). На вільному кінці кантилевера знаходиться голка, якою і здійснюють сканування. Довжина такої голки, як правило, становить близько ста мікронів, а радіус закруглення близько десятка нанометрів. Саме формою вістря і обмежується латеральний дозвіл методу АСМ. В даний час

стало можливим промислове виробництво зондів із радіусом заокруглення 1-2 нм. Однак такі голки є нанооб'єктами невеликої висоти (~ 20 км), вирощені на вістрях класичного зонда, і тому придатні для роботи з малорозвиненим рельєфом.

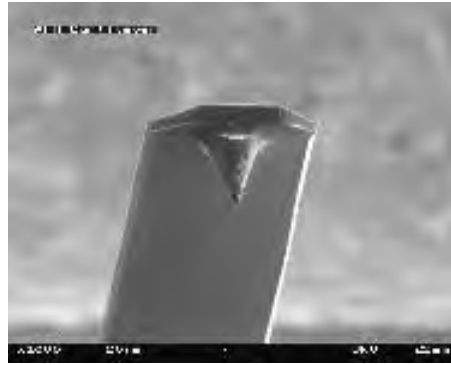


Рис. 1.14. Кантилевер

Верхня сторона кантилевера над голкою є дзеркальною для відображення лазерного променя. У деяких випадках для поліпшення відбиваючої здатності кантилевера на нього напилюють тонкий шар алюмінію. За своєю структурою кантилевер найчастіше є монокристалом кремнію або нітриду кремнію. Голка може бути з кремнію, нітриду кремнію або алмазу.

Атомно-силова мікроскопія - один із видів скануючої зондової мікроскопії, заснований на ван-дер-ваальсівських взаємодіях зонда з поверхнею зразка. Принцип дії АСМ ґрунтується на використанні сил атомних зв'язків, що діють між атомами речовини. На малих відстанях між двома атомами діють сили відштовхування, але на великих — сили притягування. Абсолютно аналогічні сили діють і між будь-якими тілами, що зближуються. У скануючому атомному силовому мікроскопі (рис. 1.15) такими тілами служать досліджувана поверхня і вістря, що ковзає над нею. Зазвичай у приладі як зонд використовується голка з площею вістря в один або кілька атомів, закріплена на кантилевері, що плавно ковзає над поверхнею зразка. На кінці кантилевера (над шипом) розташована дзеркальна площадка, на яку падає і від якої відбивається промінь лазера. Коли зонд опускається і піднімається на нерівностях поверхні, відбитий промінь

відхиляється, і це відхилення реєструється фотодетектором, а сила, з якою шип притягується до прилеглих атомів - п'єзодатчиком. Дані фотодетектора та п'єзодатчика використовуються в системі зворотного зв'язку, який може забезпечувати, наприклад, постійну величину сили взаємодії між мікросондом та поверхнею зразка. В результаті можна будувати об'ємний рельєф поверхні зразка в режимі реального часу. Роздільна здатність даного методу становить приблизно 0,1-1 нм по горизонталі та 0,01 нм по вертикалі.

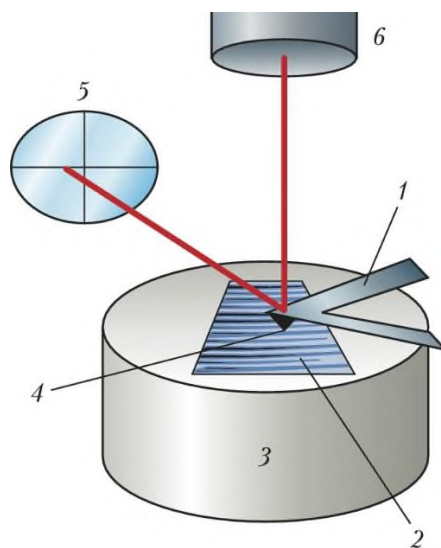


Рис. 1.15. Схема механічної системи атомно-силового мікроскопа: 1 - мікроконсоль, 2 – зразок, 3 – п'єзосканер, 4 – вістря зонда, 5 – фотодіод, 6 - лазер

До недоліків атомно-силової мікроскопії слід віднести невеликий розмір поля сканування. Максимальний перепад висот становить кілька мікронів, а максимальне поле сканування в кращому випадку становить близько 150x150 мікронів. Інша проблема полягає в тому, що при високій роздільній здатності якість зображення визначається радіусом кривизни кінчика зонда, що при неправильному виборі зонда призводить до появи артефактів на зображенні.

Звичайний атомно-силовий мікроскоп не може сканувати поверхню так само швидко, як це робить растровий електронний мікроскоп. Для отримання зображення потрібно від декількох хвилин до декількох годин, в той час як растровий електронний мікроскоп після відкачки здатний працювати практично в реальному масштабі часу, хоча і з відносно невисокою якістю.

Рентгенівська рефлектометрія

Метод рентгенівської рефлектометрії (XRR) заснований на вимірюванні відбивної здатності рентгенівських променів поверхнею матеріалу поблизу критичного кута повного зовнішнього відбиття (ПЗВ) ϑ_k . Результати вимірювань можуть бути використані для визначення геометричних та фізичних властивостей поверхні [48]. Кутовий діапазон вимірювань становить десятки кутових хвилин, а півширина падаючого на зразок випромінювання вимірюється кутовими секундами. Ці умови зйомки висувають жорсткі вимоги до апаратури. Найбільшого поширення набули рефлектометри на базі дифрактометрів [49-52].

Товщина плівки визначається за інтерференцією рентгенівських променів, розсіяних верхньою та нижньою межами плівки. В результаті інтерференції на інтегральних кривих в області падіння коефіцієнта відбиття з'являються максимуми та мінімуми. Номер інтерференційного максимуму або мінімуму N пов'язаний з товщиною L наступним чином [53] і визначається за формулою (1.1):

$$N = M + (2L/\lambda)(\vartheta_N^2 \vartheta_{exp}^2)^{1/2}, \quad (1.1)$$

де M – фазова константа, ϑ_N – кутове положення інтерференційного максимуму або мінімуму.

Товщина визначається по нахилу прямої N від $(\vartheta_N^2 \vartheta_{exp}^2)^{1/2}$. Інтерференційні максимуми або мінімуми відлічуються від першого, який знаходиться поблизу критичного кута, для максимумів $N = N_i$, а для мінімумів $N = N_i + 0.5$, де N_i – ціле число.

Схема рентгенівського рефлектометра наведена на рис. 1.16. Стрілки показують хід рентгенівських променів. Інтегральна крива знімається без кристала-аналізатора. Форма інтегральної кривої рентгенівської рефлектометрії не залежить від фазового стану зразка (аморфного чи кристалічного), а в разі кристалічного — від орієнтації.

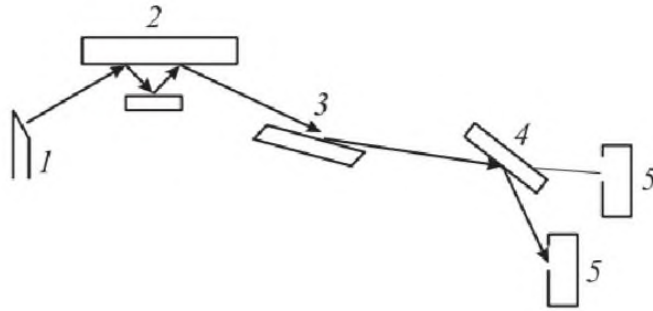


Рис. 1.16. Схема рентгенівського рефлектометра: 1 – рентгенівська трубка, 2 - кристал-монохроматор, 3 - зразок, 4 - кристал-аналізатор, 5 – детектор

Еліпсометрія

Еліпсометрія — сукупність методів вивчення поверхонь рідких і твердих тіл за станом поляризації світлового пучка, відбитого цією поверхнею і заломленого на ній (рис. 1.17). Плоскополяризоване світло, що падає на поверхню, набуває при віддзеркаленні і заломленні еліптичної поляризації унаслідок наявності тонкого перехідного шару на межі поділу середовищ. Залежність між оптичними постійними шару і параметрами еліптично поляризованого світла встановлюється на підставі формул Френеля. На принципах еліпсометрії ґрунтуються методи чутливих безконтактних досліджень поверхні рідини або твердих речовин, процесів абсорбції, корозії та ін. Як джерело світла в еліпсометрії використовується монохроматичне випромінювання, інколи лазерне, яке дає можливість досліджувати мікронеоднорідності на поверхні об'єкту, що вивчається.

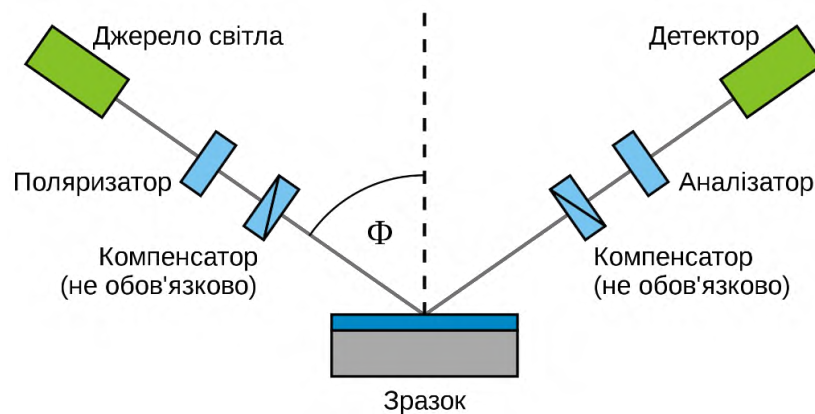


Рис. 1.17. Схема експериментальної установки для еліпсометричного експерименту

Оскільки еліпсометрія вимірює відношення (або різницю) двох величин, а не абсолютні значення кожної, — це дуже точний і відтворний метод. Наприклад, він відносно стійкий до розсіювання світла і флуктуацій, а також не вимагає стандартного (контрольного) зразка або опорного світлового променя.

Інтерферометрія

Інтерферометрія — це сімейство методів, у яких хвилі (як правило електромагнітні) використовують для, наприклад, контролю якості оптичних компонентів та систем.

Як видно з рис. 1.18 два світлові промені, що вийшли з одного джерела, об'єднуються у напівпрозорому дзеркалі, і досягають детектора. Інтерференція променів може спричиняти або взаємне посилення інтенсивності (якщо промені приходять у одній фазі), або послаблення (якщо у протифазі).

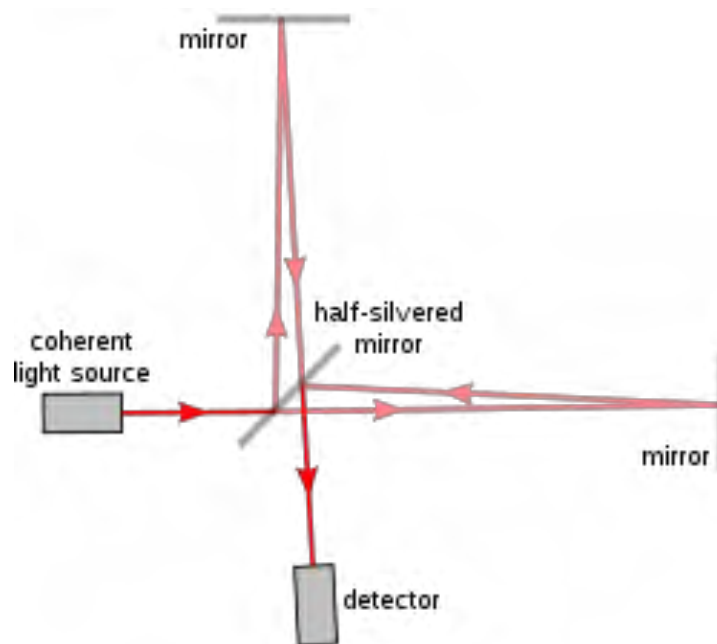


Рис. 1.18. Проходження світла крізь інтерферометр Майкельсона

Інтерферометрія також використовується в експериментальній механіці (голографія). Ці методи, як правило використовуються для вимірювання поля зміщення та форми предметів, але завдяки інформації, яку було отримано від польових вимірювань зміщень за допомогою чисельного диференціювання, легко визначити деформацію випробуваного об'єкта.

Висновки до розділу 1

Таким чином, в першому розділі розглянуто особливості оптичних сенсорів, а саме оптичні сенсори на поверхневих хвилях, фізичні засади явища поверхневого плазмонного резонансу, використовувані матеріали для виготовлення металевих нанорозмірних плівок та їх технологія. Вивчено вплив товщини плівки на оптичні константи та характеристики оптичних сенсорів в цілому. Розглянуто основні методи визначення товщин нанорозмірних металевих плівок.

РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ТОВЩИНИ МЕТАЛЕВИХ ШАРІВ

2.1 Теоретичне підґрунтя математичних моделей

Зміна показника заломлення досліджуваного середовища викликає зміну частоти поверхневого плазмону, який є поверхневою хвилею, що розповсюджується вздовж межі поділу метал-аналіт та загасає за експонентою. Електромагнітна хвиля взаємодіє з багат шаровою структурою, при цьому абсолютні значення оптичних констант та товщини елементів такої структури будуть змінювати мінімум та форму характеристики відбиття, що впливає на точність вимірювання. Для оцінки впливу товщини металевих шарів на форму резонансної характеристики ППР необхідно промодельовати такі структури та побудувати теоретичні характеристики відбиття. Здійснювали математичне моделювання характеристики відбиття на основі оптичної моделі в рамках макроскопічного підходу Максвелла. Для побудови теоретичних характеристик відбиття використовували формули Френеля і математичний формалізм матриць розсіювання Джонса [54] за методикою описаною у роботі Чегеля [55]. Проаналізовано багат шарову структуру: «скляна призма - нанорозмірна плівка золота – аналіт». Теоретична характеристика відбиття $R(\theta)$ будувалась для багат шарової системи і p -поляризованого монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 650$ нм.

Для багат шарової металодіелектричної структури, що складається з плоскопаралельних, однорідних та ізотропних шарів, які розміщуються між двома напівбезкінечними середовищами: аналітом та склом, використовувалась 2×2 матриця розсіювання S (2.1). Шар металу характеризувався комплексним показником заломлення n_j та товщиною d_j . Матриця розсіювання визначалась як добуток матриць для межі розділу I_m та матриць шарів структури L (2.1):

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)} . \quad (2.1)$$

Інтегральний коефіцієнт відбиття Френеля визначається елементами першого стовпця матриці S розсіювання для p -поляризації (2.2):

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} . \quad (2.2)$$

Френелівські коефіцієнти відбиття і пропускання для межі розділу двох середовищ, що показані у виразі (2.2), визначаються зі значень комплексних показників заломлення відповідних середовищ і значень кута падіння на межі розділу цих середовищ. Ці значення можна знайти при послідовному застосованні закону Снеліуса.

Використовуючи вираз для інтегрального коефіцієнту відбиття R_p , на основі математичного моделювання будували характеристики відбиття $R(\theta)$ [56]. Математичне моделювання характеристики відбиття $R(\theta)$ виконували за вихідними параметрами оптичної схеми ППР-приладу серії «Плазмон» на основі наведеної вище багатошарової моделі, через яку проходило світло від джерела p -поляризованого монохроматичного випромінювання (лазера приладу) до фотоприймача.

Резонансний кут визначається оптичними властивостями металу, зокрема його товщиною. В результаті зміни показника заломлення аналіту відбувається зсув резонансного кута θ_{min} .

2.2 Чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на їх спектри пропускання

Візьмемо проміжок довжин хвиль для збудження ППР від 350 нм до 750 нм, враховуючи те, що плазмова частота більшості металів знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні. Далі, використовуючи базу даних <https://refractiveindex.info>, де обираючи матеріал та додані до нього бази

значень показників заломлення n та коефіцієнтів екстинкції k , можна проваріювати n та k залежно від довжини хвилі λ .

Матеріал – золото. Вибираємо дві бази даних:

- 1) Yakubovsky et al. 2017: 25 nm film;
- 2) Yakubovsky et al. 2017: 53 nm film [57].

Випишуємо значення коефіцієнтів екстинкції для цих двох товщин у таблицю 2.1. Використовуючи властивості лінійної залежності, знаходимо значення k і для інших товщин: 35 нм, 45 нм, 60 нм. У таблиці 2.1 наведено значення коефіцієнтів екстинкції, взяті з джерела [57].

Таблиця 2.1.

Значення коефіцієнтів екстинкції [57] та розраховані для товщин 35 нм, 45 нм, 60 нм

λ , нм	k (якуб. 25)	k (якуб. 53)	k (35 nm)	k (45 nm)	k (60 nm)
350	1,8967	1,9007	1,8966	1,8976	1,8991
360	1,9236	1,9200	1,9233	1,9223	1,9208
370	1,9520	1,9570	1,9545	1,9565	1,9595
380	1,9741	1,9843	1,979	1,983	1,989
390	1,9918	2,0031	1,9957	1,9997	2,0057
400	1,9998	2,0109	2,0039	2,0079	2,0139
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
700	4,2178	4,2774	4,2381	4,2591	4,2906
710	4,3121	4,3728	4,3349	4,3569	4,3899
720	4,4049	4,4659	4,4274	4,4494	4,4824
730	4,4988	4,5597	4,5214	4,5434	4,5764
740	4,5895	4,6510	4,6116	4,6336	4,6666
750	4,6827	4,7460	4,7067	4,7297	4,7642

Знаходимо оптичні товщини τ за формулою (2.3):

$$\tau = \frac{4\pi k d}{\lambda} \quad (2.3)$$

де k – коефіцієнт екстинкції, d – товщина металевої плівки, λ – довжина хвилі випромінювання.

Коефіцієнт пропускання T знаходимо за формулою $T = e^{-\tau}$ та будуюмо графік залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі випромінювання (рис. 2.1).

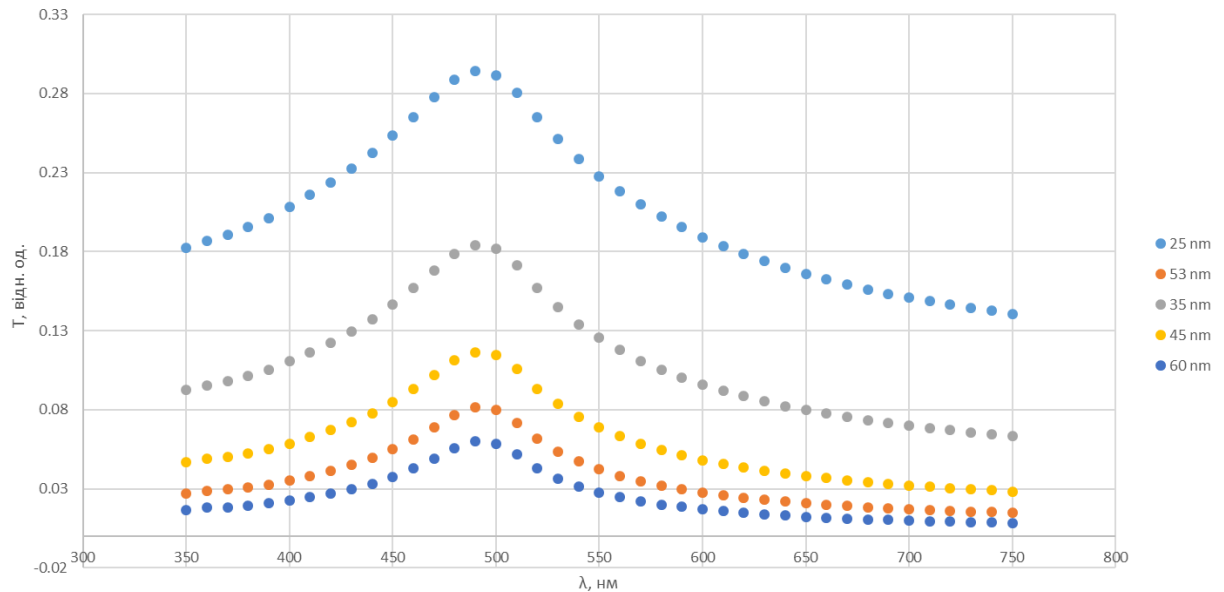


Рис. 2.1. Вплив товщини металевого шару на спектр пропускання залежно від довжини хвилі випромінювання [57]

З розрахованих спектрів пропускання максимальна різниця у пропусканні для крайніх товщин розрахованих експериментально (25 нм та 53 нм) спостерігається на довжині хвилі 490 нм (рис. 2.2).

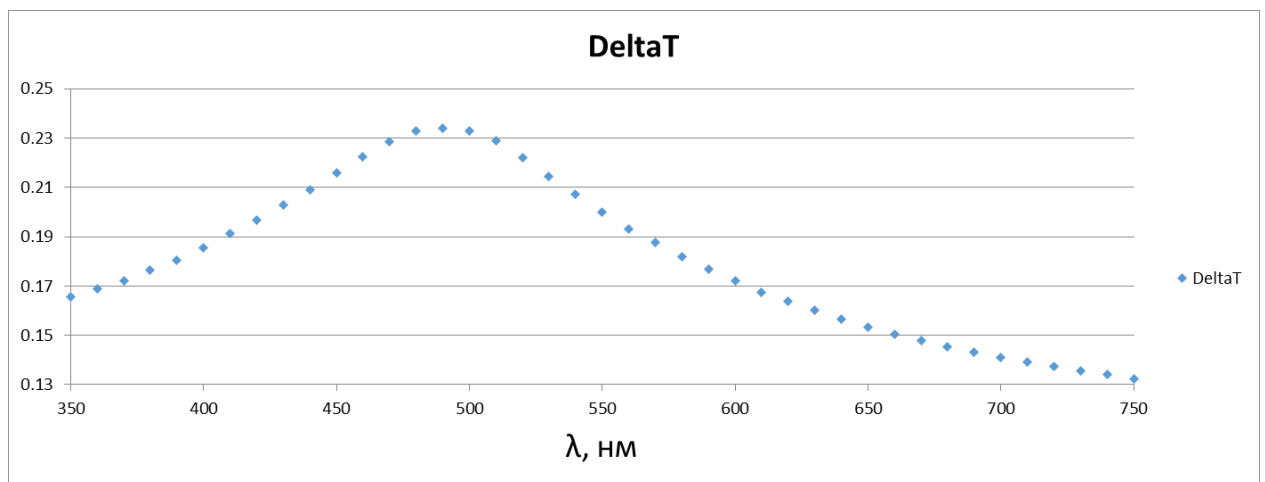


Рис. 2.2. Графік різниці у пропусканні між крайніми товщинами [57]

Візьмемо інші дві бази значень: Rosenblatt et al. 2020: 21 nm film і Rosenblatt et al. 2020: 44 nm film [58]. Отримаємо залежність на рис. 2.3.

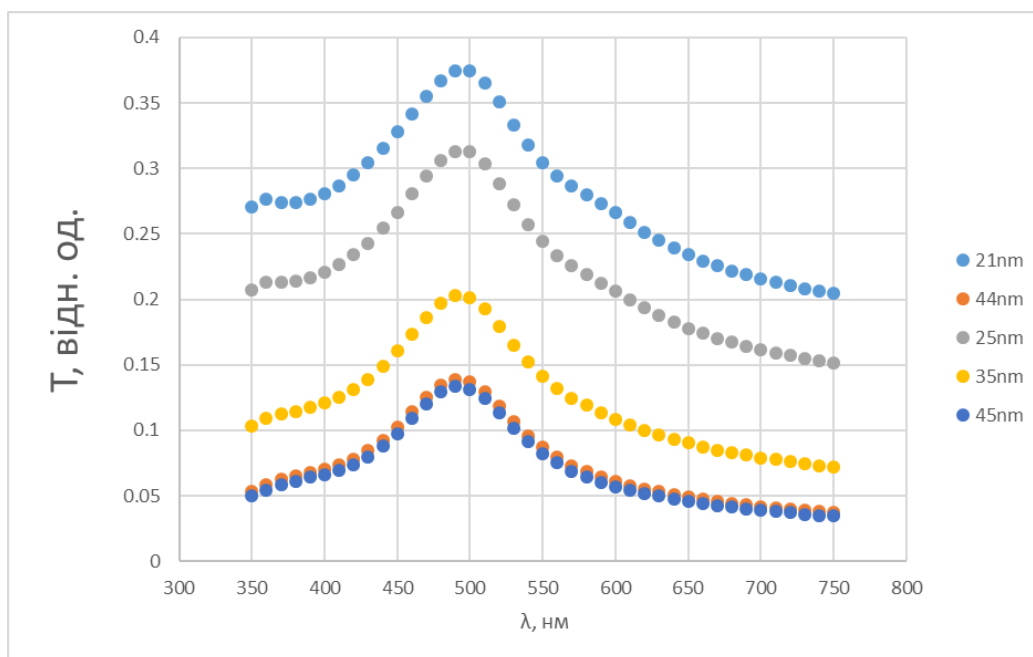


Рис. 2.3. Вплив товщини металевого шару на спектр пропускання залежно від довжини хвилі випромінювання [58]

У випадку [58] максимальна різниця у пропусканні спостерігається за довжині хвилі 500 нм (рис. 2.4).

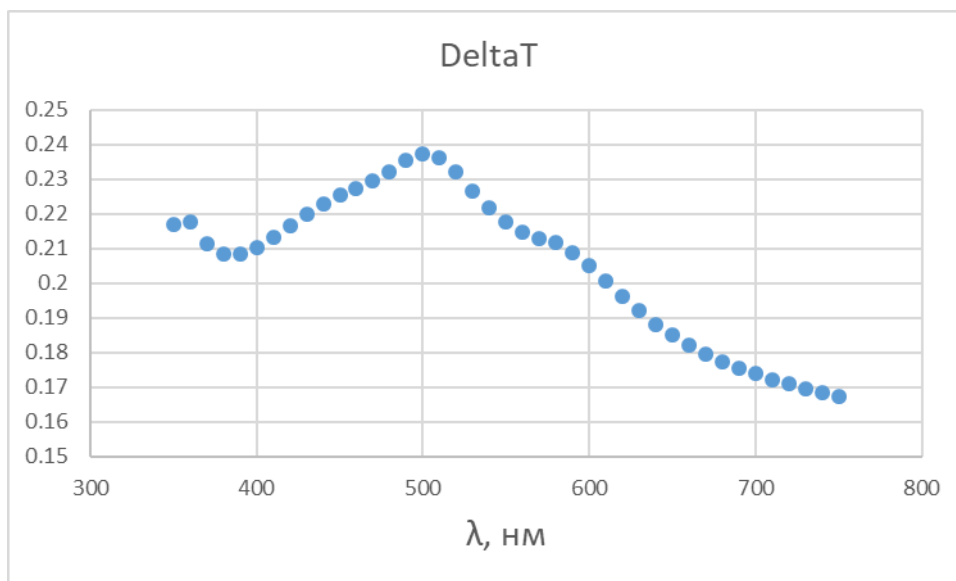


Рис. 2.4. Графік різниці у пропусканні між крайніми товщинами [58]

Розраховані спектри пропускання за [57] і [58] дещо різняться між собою. Це можна пояснити різницею у технології нанесення металу на підкладку та від матеріалу самої підкладки.

Проведемо аналогічні дії для отримання спектру пропускання за [57] для довжин хвиль випромінювання: 409, 450, 532, 650, 780, 850, 980, 1300 нм (рис. 2.5).

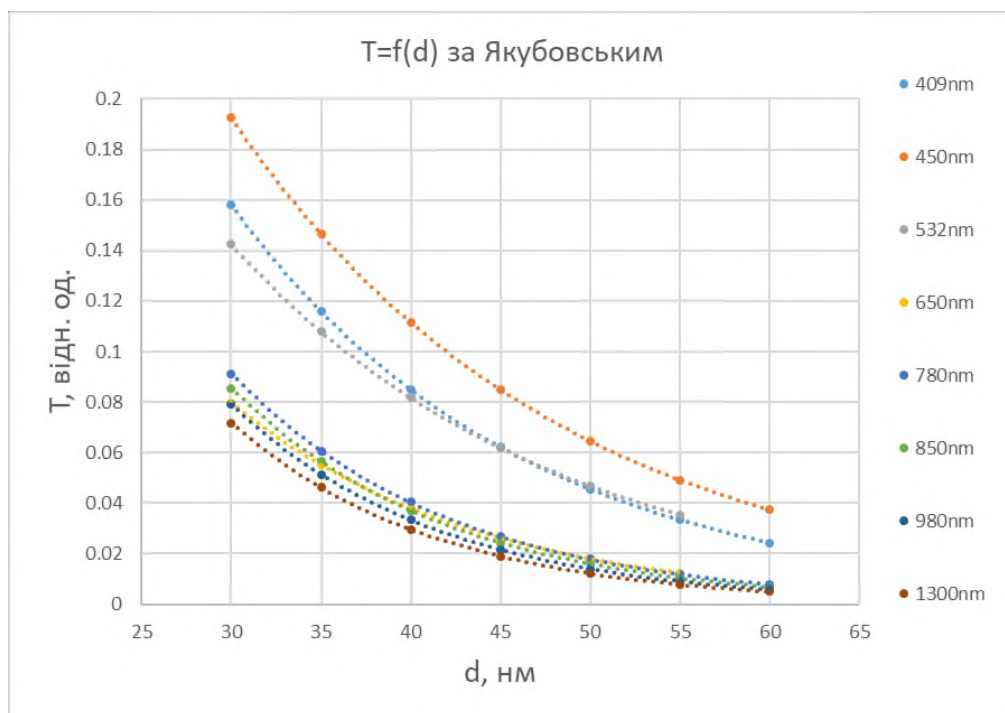


Рис. 2.5. Спектр пропускання [57]

Проведемо аналогічні дії для отримання спектру пропускання за [58] для довжин хвиль випромінювання: 409, 450, 532, 650, 780, 850, 980, 1300 нм (рис. 2.6).

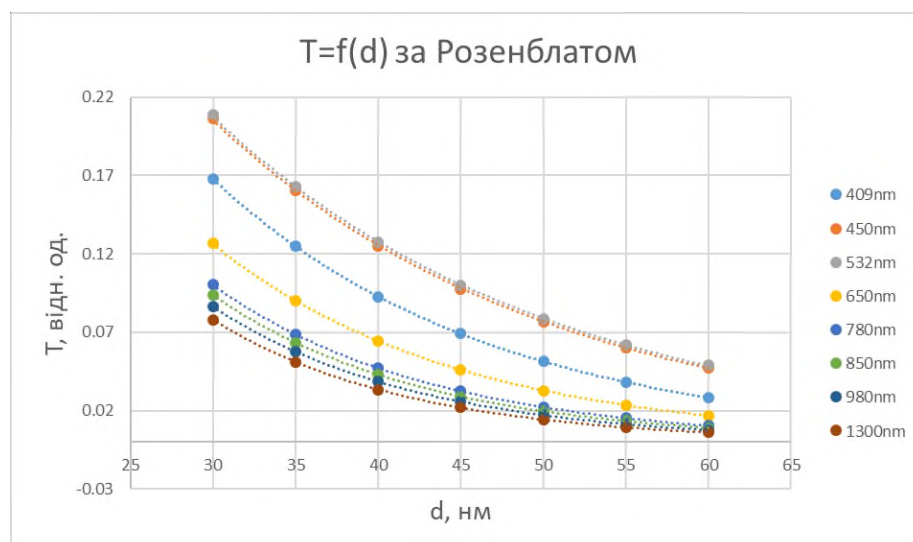


Рис. 2.6. Спектр пропускання [58]

Тож, застосування джерела випромінювання для фотометрії з довжиною хвилі 532 нм дозволяє отримати найбільший динамічний діапазон

по величині пропускання для чутливих елементів ППР-сенсорів, що забезпечить найбільшу роздільну здатність в процесі виконання вимірювання та має підвищити точність результату вимірювання.

Також, побудуємо залежність $d=f(T)$ для двох методів при $\lambda = 532$ нм (рис. 2.7).

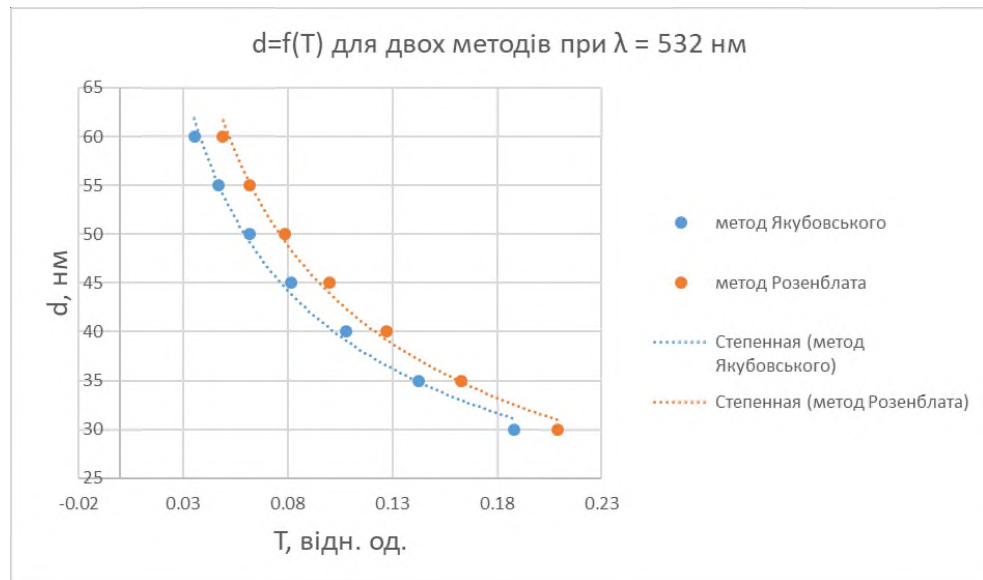


Рис. 2.7. Залежність пропускання від товщини металевого шару за довжини хвилі 532 нм

Графік функції $d=f(T)$ добре апроксимується степеневою функцією, а відносна похибка визначеної товщини плівки не перевищує 3%.

2.3 Чисельне моделювання впливу товщини металевих шарів на форму резонансної характеристики ППР

Використовуючи програмне забезпечення MathCad та програму для розрахунку відбиття р-поляризованого світла 5-шаровою системою [59] можна отримати резонансні характеристики для $\lambda = 650$ нм і $d = 30 \dots 60$ нм з кроком 5 нм.

Змінюючи вхідні параметри, а саме: товщину металевого шару, показник поглинання для даної товщини та коефіцієнт екстинкції для даної товщини, за допомогою цієї програми розраховуємо інтенсивність випромінювання в залежності від кута випромінювання (його можна

варіювати). Крок кута падіння – 0.01 кутових градусів. Програма здійснює підрахунок по кожній із товщин та записує значення даних у файл. Витягнувши ці дані, отримуємо таблицю 2.2 (по базі [57]) та таблицю 2.3 (по базі [58]).

Таблиця 2.2.

Розраховані інтенсивності R залежно від кута падіння θ [57]

	30 nm	35 nm	40 nm	45 nm	50 nm	55 nm	60 nm
θ	R	R	R	R	R	R	R
40	0,66412	0,73438	0,78817	0,82829	0,85775	0,87926	0,89499
40,01	0,66444	0,73460	0,78833	0,82840	0,85782	0,87931	0,89503
40,02	0,66476	0,73483	0,78849	0,82851	0,85790	0,87936	0,89506
40,03	0,66508	0,73506	0,78866	0,82862	0,85798	0,87941	0,89509
40,04	0,66541	0,73530	0,78882	0,82874	0,85806	0,87947	0,89513
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
47,95	0,65532	0,72042	0,77446	0,81579	0,84646	0,86903	0,88569
47,96	0,65569	0,72071	0,77466	0,81593	0,84655	0,86909	0,88573
47,97	0,65607	0,72099	0,77486	0,81607	0,84664	0,86915	0,88576
47,98	0,65644	0,72127	0,77506	0,81620	0,84673	0,86920	0,88580
47,99	0,65681	0,72155	0,77526	0,81633	0,84682	0,86926	0,88584
48	0,65718	0,72183	0,77545	0,81647	0,84691	0,86932	0,88587

Таблиця 2.3

Розраховані інтенсивності R залежно від кута падіння θ [58]

θ	R (30nm)	R (35nm)	R (40nm)	R (45nm)	R (50nm)	R (55nm)	R (60nm)
39	0,63271	0,70680	0,76256	0,80305	0,83153	0,85091	0,86356
39,01	0,63279	0,70686	0,76260	0,80308	0,83155	0,85093	0,86357
39,02	0,63286	0,70691	0,76264	0,80311	0,83158	0,85094	0,86358
39,03	0,63294	0,70696	0,76268	0,80314	0,83160	0,85096	0,86359
39,04	0,63302	0,70702	0,76272	0,80317	0,83162	0,85097	0,86360
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
46,96	0,65651	0,69099	0,72946	0,76340	0,79070	0,81167	0,82724
46,97	0,65709	0,69153	0,72991	0,76376	0,79098	0,81188	0,82740
46,98	0,65767	0,69207	0,73036	0,76411	0,79125	0,81209	0,82756
46,99	0,65824	0,69261	0,73081	0,76447	0,79153	0,81229	0,82771
47	0,65881	0,69315	0,73126	0,76482	0,79180	0,81250	0,82787

На основі цих даних будуюмо резонансні характеристики за двома базами даних [57,58]. Вони представлені на рисунках 2.8 та 2.9 відповідно.

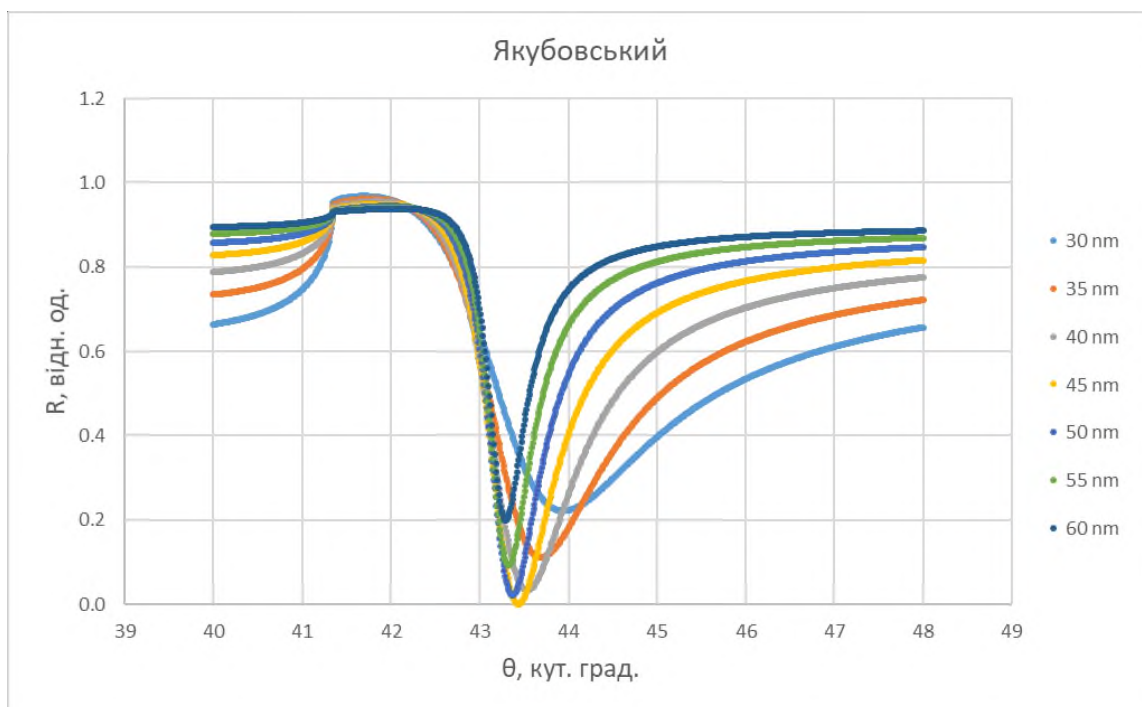


Рис. 2.8. Вплив товщини металевго шару ППР-сенсора на форму резонансної характеристики [57]

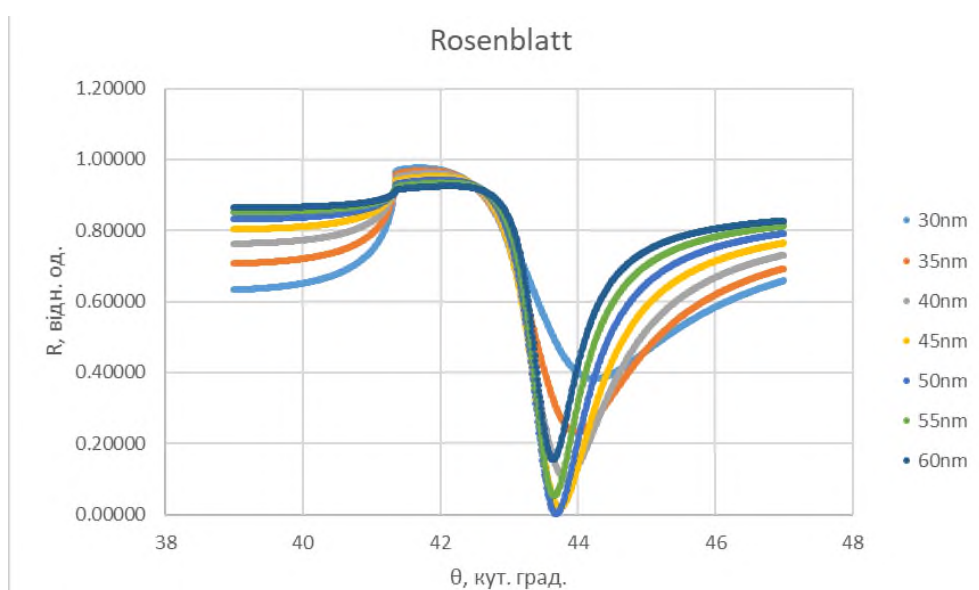


Рис. 2.9. Вплив товщини металевго шару ППР-сенсора на форму резонансної характеристики [58]

З рисунків видно, що зміна товщини металевго шару ППР-сенсора суттєво впливає на форму резонансної характеристики, яка в свою чергу визначає, як чутливість сенсора так і точність визначення кутового положення резонансної характеристики, що впливає на похибку результату вимірювання кутового зсуву її мінімуму в процесі дослідження хімічних чи біохімічних реакцій на поверхні чутливого елементу.

На рисунках 2.10 та 2.11 відповідно представлені залежності кута-мінімуму падіння від товщини металевого шару та мінімальної інтенсивності випромінювання від товщини плівки [57].

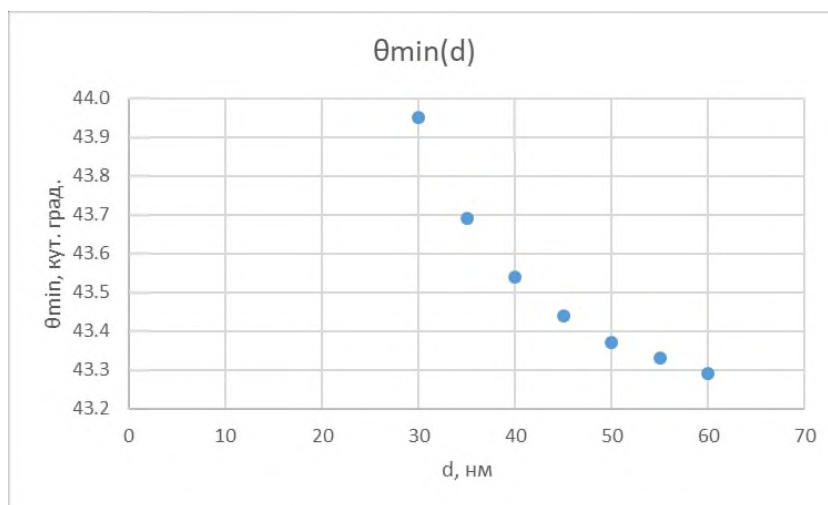


Рис. 2.10. Графік залежності кута-мінімуму падіння $\theta_{\min}$ від товщини металеві плівки d [57]

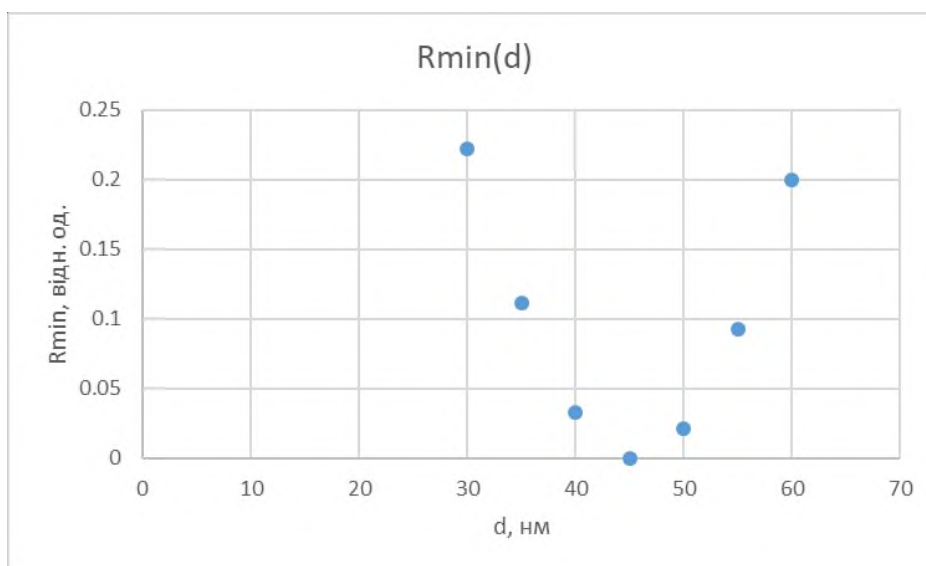


Рис. 2.11. Графік залежності мінімальної інтенсивності випромінювання $R_{\min}$ від товщини металеві плівки d [57]

На рисунках 2.12 та 2.13 відповідно представлені залежності кута-мінімуму падіння від товщини металевого шару та мінімальної інтенсивності випромінювання від товщини плівки [58].

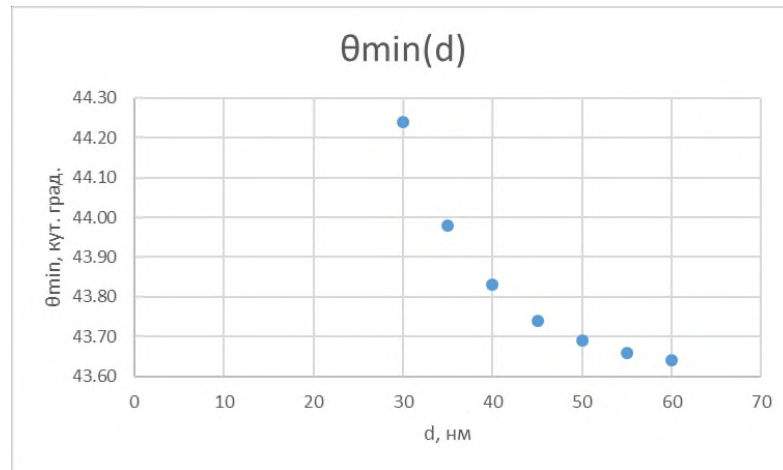


Рис. 2.12. Графік залежності кута-мінімуму падіння $\theta_{\min}$ від товщини металевої плівки d [58]

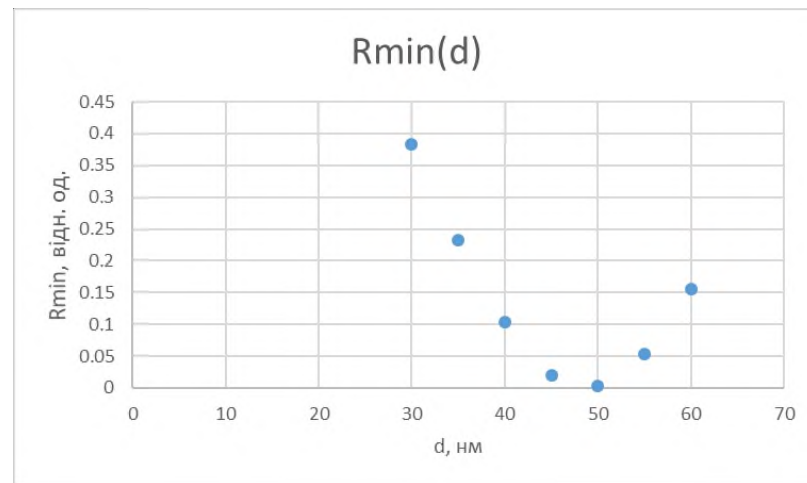


Рис. 2.13. Графік залежності мінімальної інтенсивності випромінювання $R_{\min}$ від товщини металевої плівки d [58]

В діапазоні товщин 30-60 нм $R_{\min}$ помітно змінюється, а для товщини металевої плівки 50 нм демонструється найменша мінімальна інтенсивність випромінювання $R_{\min}$ (рис. 2.31), що вказує на необхідність контролю товщин плівок перед вимірюваннями методом ППР.

Висновки до розділу 2

В результаті теоретичного чисельного моделювання спектральних та резонансних характеристик сенсора на ППР було визначено, що найбільш оптимальним джерелом випромінювання для розроблюваного приладу може бути джерело з довжиною хвилі 532 нм. Доповнено наукові дані щодо

важливості врахування впливу товщини металевого шару на форму резонансної характеристики сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу та спектральні характеристики, що дозволило встановити залежність між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання нанорозмірних шарів та обрати оптимальну довжину хвилі випромінювання.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ З РІЗНОЮ ТОВЩИНОЮ МЕТАЛЕВОГО ШАРУ

3.1 Об'єкт дослідження, аналітичне обладнання та методика експерименту

Для експериментального підтвердження концепції винаходу магістерської роботи було досліджено резонансні характеристики та спектри пропускання чутливих елементів ППР-сенсорів з різною товщиною нанорозмірного металевго шару. Причому товщина відповідного шару визначалась шляхом підгонки вимірної характеристики відбиття для цього шару до теоретичної моделі багатшарової системи ППР-сенсора за допомогою програмного продукту Winspall 3.1. Оптичні константи елементів цієї моделі були взяті аналогічні тим, котрі застосовувались у розділі 2 та відповідають параметрам оптичної схеми використовуваного ППР-сенсора.

Чутливий елемент представляв собою пласку пластинку з оптичного скла марки К8 з нанесеним нанорозмірним шаром золота. Шар золота наносився термічним випаровуванням металу у вакуумі на спеціальному обладнанні ВУП-5М. Після осадження металевго шару його гомогенізували шляхом відпалу при температурі 200°C протягом 2 годин. Досліджувані зразки чутливих елементів були виготовлені в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Для дослідження було обрано 7 чутливих елементів з товщиною металевго шару в межах від 350 до 650 Å. Різниця в товщині спостерігалась візуально за ступенем пропускання світла при опроміненні на пропускання: більш товста плівка менше пропускала, а більш тонка – більше .

Для вимірювання характеристик відбиття застосовували ППР-прилад «Плазмон-6», розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (рис.3.1, а). Сенсор цього приладу побудований в геометрії Кречмана з довжиною хвилі збудження поверхневих плазмонів рівною 650 нм. Оптична схема приладу (рис. 3.1, б) складається з лазерного

діоду 1, чутливого елемента 11, напівпентапризми 13 зі скла марки К8 або Ф1, та двох фотоприймачів (7, 8). Світло від лазерного діоду проходить через напівпентапризму 13, відбивається від поверхні металевого шару чутливого елемента 11, дзеркала на задній грані призми, додаткового дзеркала 9 та потрапляє на фотоприймач 7. Скляна пластинка з'єднана з ретропризмою через імерсійну рідину для забезпечення оптичного контакту. Побудова характеристики відбиття $R(\theta)$ виконується обертанням ретропризми та одночасним вимірюванням інтенсивності відбитого від металевого шару чутливого елемента світла.

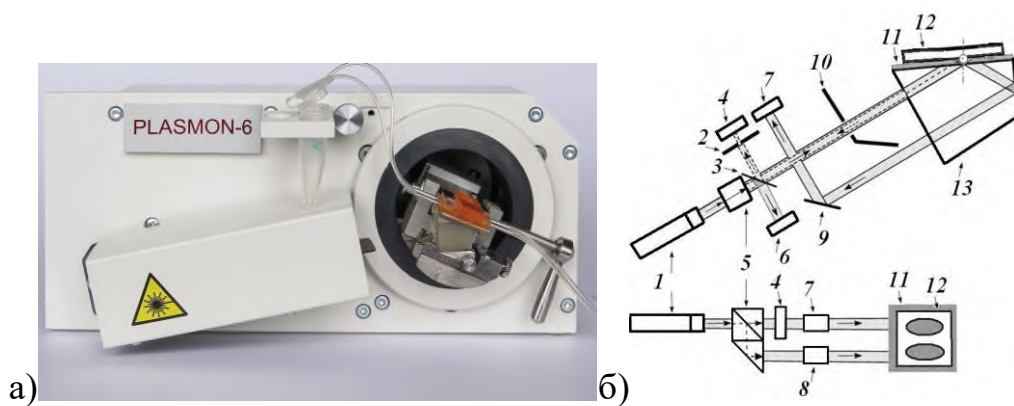


Рис. 3.1. Зовнішній вигляд ППР-приладу «Плазмон-6» (а) та його спрощена оптична схема (б)

Вимірювальні канали містять вимірювальну кювету 12 з поліметилметакрилату, котра встановлюється на поверхню металевого шару через силіконову прокладку. Для збудження поверхневих плазмонів в обох каналах світло від лазерного діоду розділяється на два промені призмою 5. Контроль та стабілізація інтенсивності лазера забезпечуються фотоприймачем 6 та електронікою приладу відповідно. Калібрування абсолютного кута виконується фотоприймачем 4 з діафрагмою 2 (шириною щілини 100 мкм) через вимірювання інтенсивності відбитого світла від передньої грані призми. Вимірювання інтенсивності лазера та калібрування кута забезпечують поділяюча пластинка 3 та діафрагма 10. Всі елементи оптичної схеми, окрім призми, чутливого елемента та вимірювальної кювети, формують окремий вузол – оптичний блок. Кутове сканування та визначення

мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ здійснюється в діапазоні кутів 38...69 градусів обертанням напівпентапризми на платформі-тримачі за допомогою крокового двигуна та редуктора. Такий діапазон кутового сканування дозволяє досліджувати середовища з показником заломлення від 1 (повітря) до 1,41, тобто, як газоподібні речовини, так і рідини.

Для вимірювання спектрів пропускання застосовували комерційний спектрофотометр MAPADA UV-1600 з робочим діапазоном довжин хвиль випромінювання від 190 до 1100 нм та кроком сканування $p=0,2$ нм, який також працював в режимі фотометра, тобто по дискретним довжинам хвиль.

Для вимірювання характеристики відбиття досліджуваних зразків їх встановлювали через імерсійну рідину (олія для мікроскопів, $n_D=1,5175$) на напівпентапризму приладу «Плазмон-6» зі скла марки К8 ($n_D=1,5163$) для оптичного узгодження призми та скляної пластинки чутливого елемента. Після встановлення виконували вимірювання характеристики відбиття приладом, шляхом обертання призми та одночасного вимірювання інтенсивності відбитого від чутливого елемента світла. Для вимірювання спектрів пропускання досліджувані пластинки з шаром золота встановлювались у спеціально виготовлені тримачі з полімеру.

3.2 Виміряні спектри пропускання та резонансні характеристики

Виміряні спектри пропускання досліджуваних зразків у видимому діапазоні довжин хвиль 350...750 нм наведено на рисунку 3.2. В таблиці 3.1 наведено значення коефіцієнта пропускання для цих зразків на довжинах хвиль комерційно-доступних найбільш поширених малопотужних (до 100 мВт) напівпровідникових лазерів, а саме: 409, 520, 532, 635 та 650 нм.

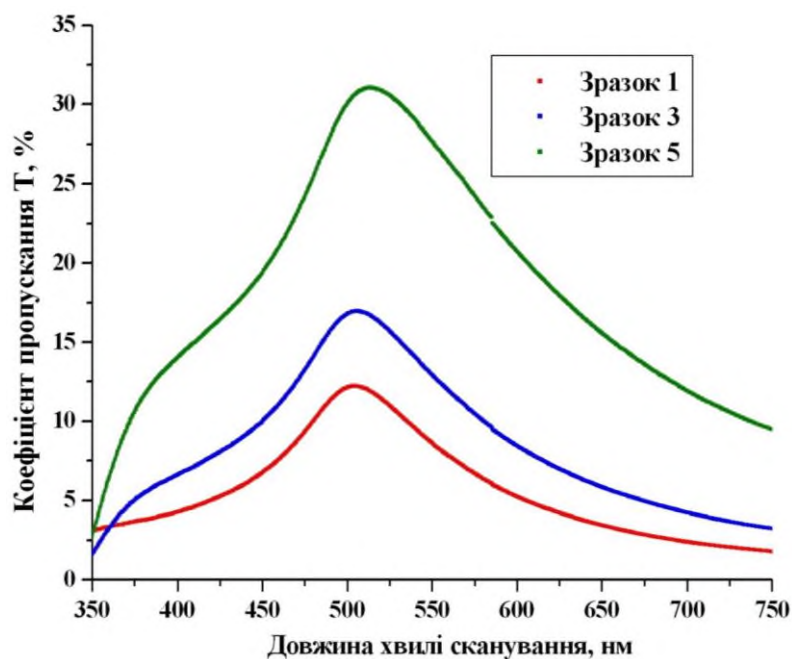


Рис. 3.2. Виміряні спектри пропускання у видимому діапазоні довжин хвиль для деяких із досліджуваних зразків чутливих елементів

Особливістю виміряних спектрів нанорозмірних золотих плівок була наявність характерного піку $T_{\lambda_{\max}}$ на графіках спектрів в діапазоні довжини хвилі $\lambda_{\max}$ від 500 до 515 нм в залежності від абсолютної величини максимуму пропускання. Тобто спектральне положення піку залежало від товщини плівки.

Таблиця 3.1

Виміряні характеристики спектрів пропускання зразків

№	$\lambda_{\max}$, нм	$T_{\lambda_{\max}}$, %	$T_{409\text{нм}}$, %	$T_{520\text{нм}}$, %	$T_{532\text{нм}}$, %	$T_{635\text{нм}}$, %	$T_{650\text{нм}}$, %
1	504	12,2	4,8	12,1	10,1	4,3	3,5
2	507	22,9	10,2	21,8	20,7	9,3	8,9
3	505	16,9	7,4	16,9	15,7	6,9	6,3
4	511	28,0	12,2	26,3	25,4	14,2	12,1
5	513	31,0	14,2	29,9	30,6	16,3	16,8
6	502	6,6	2,0	6,2	5,6	1,9	1,7
7	514	34,8	16,1	33,9	34,7	18,5	19,8
b , Å		~1	2,1	~1	~1	1,8	1,7

З таблиці 3.1 видно, що діапазон зміни параметра $\lambda_{\max}$ становить 514-502=12 нм, що для діапазону орієнтовної товщини металевому шару 650-350=300 Å забезпечує крок визначення товщини по спектру 0,04 нм/Å. Тобто для кроку вимірювання 0,2 нм використаного в дослідженні спектрофотометра крок визначення товщини становить 5 Å. При цьому для

параметра $T_{\lambda_{\text{макс}}}$. діапазон зміни становить приблизно 28 %, що забезпечує крок визначення товщини по пропусканню 0,093 %/Å. Для кроку вимірювання коефіцієнта пропускання 0,1 % використаного в дослідженні спектрофотометра крок визначення товщини b становить приблизно 1 Å, тобто в 5 разів менший, ніж для параметра $\lambda_{\text{макс}}$. Тому застосування коефіцієнта пропускання як інформативного параметру для оцінки товщини нанорозмірних плівок золота ППР-сенсорів є обґрунтованим вибором. В таблиці 1 також наведені в останньому рядку розраховані значення кроку визначення товщини b для довжин хвиль комерційних лазерів. Крок сканування. З таблиці видно, що найкраща роздільна здатність вимірювання забезпечується для довжин хвиль комерційних лазерів 520 нм та 532 нм, тобто зелених лазерів.

Виміряні та пронормовані характеристики відбиття для досліджуваних зразків наведено на рисунку 3.3. На рисунку також вказано кут повного внутрішнього відбиття (ПВВ), який для всіх зразків приблизно становив 41,486°, оскільки не залежить від параметрів нанорозмірної плівки через її малу товщину, а визначається величинами показників заломлення скла і досліджуваного середовища, в нашому випадку – кімнатного повітря.

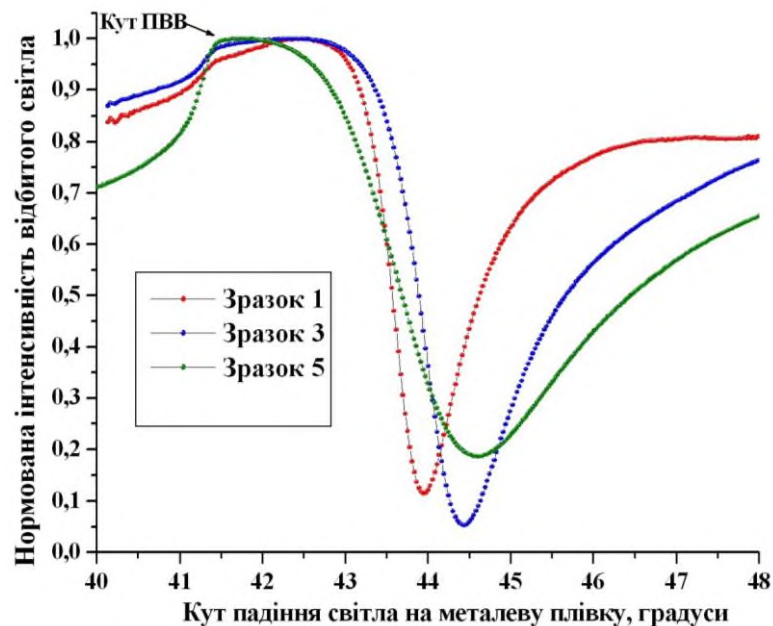


Рис. 3.3. Виміряні характеристики відбиття

Для різних за товщиною зразків характерним є не тільки різниця у кутових положення резонансу та інтенсивності відбитого світла в ньому, а також різна ширина резонансних характеристик в області мінімуму та форма графіка інтенсивності при кутах менших за критичний, тобто менших ПВВ.

Для експериментального обґрунтування концепції роботи необхідно визначити наявність кореляції між інтенсивністю пропускання на певній довжині хвилі випромінювання та товщиною відповідної металевої плівки. Тому в наступному підрозділі буде визначено коефіцієнт кореляції між наведеними параметрами та проаналізована їх залежність. Враховуючи результати аналізу спектрів пропускання досліджуваних плівок, обрана довжина хвилі скануючого випромінювання становитиме 532 нм.

3.3 Експериментальне обґрунтування концепції дисертаційної роботи

Для визначення комплексної діелектричної проникності золотої плівки кожного чутливого елементу у розрахункове середовище програмного продукту Winspall завантажувалась нормована виміряна характеристика відбиття та відбувалась підгонка теоретичної змодельованої програмою характеристики відбиття під виміряну (рис. 3.4).

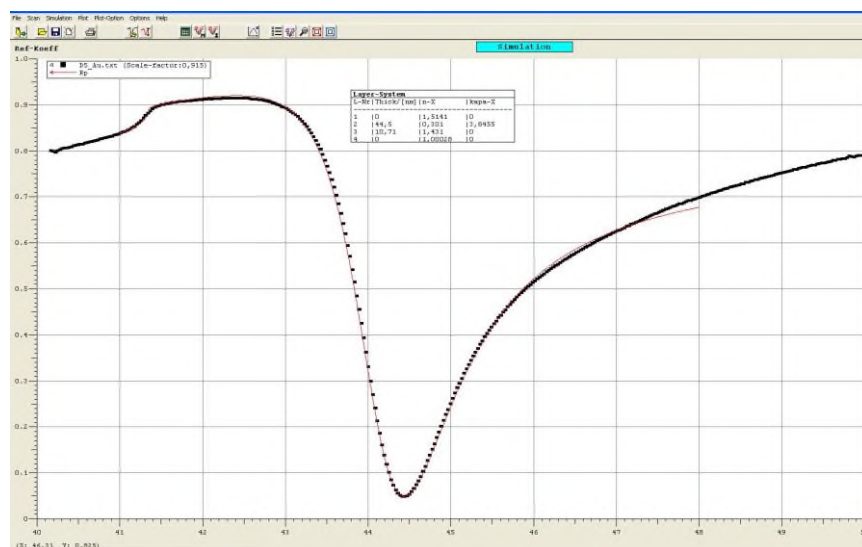


Рис. 3.4. Робоче вікно розрахункового середовища програмного продукту Winspall 3.1 в режимі підгонки виміряної характеристики відбиття: характеристика відбиття виміряна

(чорні квадрати) та змодельована програмою (червона лінія) майже накладаються одна на одну

В таблиці 3.2 наведено значення визначених резонансних кутів θ_{SP} , величин відбиття в мінімумі характеристики R_{SP} та розрахованої відносної діелектричної проникності $\epsilon = \epsilon' + j \cdot \epsilon''$ та товщини d відповідних плівок золота за допомогою програмного продукту Winspall. Варто зазначити, що для плазмон-носійних металів характерним є від'ємне значення дійсної складової комплексної діелектричної проникності, як наведено в таблиці.

Таблиця 3.2

Параметри зразків за виміряними характеристиками відбиття

№	θ_{SP} , кут.град.	R_{SP}	d , Å	ϵ'	ϵ''	$d_{анп.}$, Å	$\delta d_{анп.}$, %
1	43,939	0,1147	501,2	-14,494	1,958	509,8	1,73
2	44,032	0,0397	412,0	-12,423	1,377	401,5	-2,54
3	44,439	0,0531	445,0	-14,697	2,315	440,2	-1,07
4	44,392	0,0584	368,2	-12,229	1,716	375,1	1,87
5	44,600	0,1851	349,4	-11,414	1,305	352,5	0,9
6	43,992	0,3581	624,0	-13,968	1,669	621,9	-0,34
7	44,417	0,2398	340,0	-10,196	1,191	338,1	-0,47

З таблиці 3.1 видно, що діапазон розрахованої товщини металевого шару складає $624-340=284$ Å, величина якого дещо менша заданої вище (300 Å), а це означає, що крок сканування стає ще меншим, хоча співвідношення для різних довжин хвиль сканування спектрів пропускання лишається незмінним. Коефіцієнт кореляції між товщиною досліджуваних зразків та відповідними коефіцієнтами пропускання на довжині хвилі 532 нм становить $r = -0,943$. Це означає, що між параметрами є кореляція, між ними є лінійна функціональна залежність. Якщо розмістити досліджувані зразки по зростанню товщини плівки металу і побудувати залежність розрахованих значень товщини золота від коефіцієнта пропускання для відповідних зразків на довжині хвилі 532 нм, то отримана залежність (рис. 3.5) добре апроксимується степеневою функцією $d=1100,7712 \cdot T^{-0,3328}$ з коефіцієнтом узгодження $R^2 = 0,9947$.

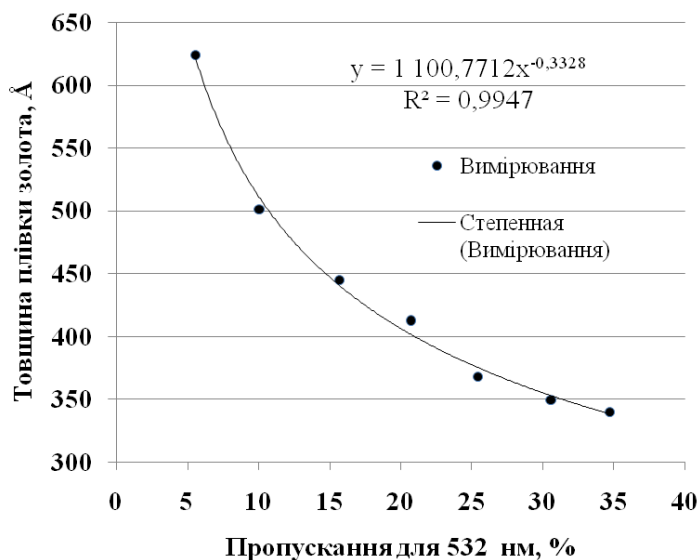


Рис. 3.5. Залежність товщини плівки золота від коефіцієнту пропускання плівки на довжині хвилі 532 нм

Розраховані за апроксимуючою функцією товщини металевих плівок по відомим значенням коефіцієнта пропускання та похибка також наведені в таблиці 3.2. При чому відносна похибка апроксимації не перевищує 3%.

Висновки до розділу 3:

1. Проведено експериментальне дослідження спектрів пропускання та характеристик відбиття золотих плівок різної товщини та встановлено узгодженість з теоретичними розрахунками.
2. Експериментально встановлено залежність максимуму спектру пропускання $T_{\lambda_{\max}}$ нанорозмірних золотих плівок від товщини цих плівок. При цьому крок визначення товщини не перевищує 1 Å.
3. Встановлено емпіричну залежність $d = 1100,7712 \cdot T^{-0,3328}$ з високим ступенем кореляції ($r = -0,943$) між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання золотих плівок для $\lambda = 532$ нм. При цьому відносна емпірична похибка визначення товщини не перевищує 3 %.

Дані дослідження показують перспективність використання монохроматичного фотометричного методу для визначення товщини нанорозмірних плазмон-носійних шарів ППР-сенсорів.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ МАКЕТНОГО ЗРАЗКУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ ПЛІВОК ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ

4.1. Часткове технічне завдання на проєктування приладу

Розроблений прилад має відповідати вимогам, вказаним у нормативній документації галузевих стандартів, санітарних норм та правил України, а також бути ергономічним та безпечним для експлуатації.

Прилад повинен мати безпечне виконання для дотримання правил електробезпеки та не становити небезпеки ураження електричним струмом користувача. Варто відзначити, що ураження електричним струмом залежить від багатьох чинників, у тому числі від опору тіла людини та електропровідності навколишнього середовища, у якому людина знаходиться. Визначальними факторами наслідків електротравм є сила струму, тривалість і шлях протікання струму через тіло людини. Прийнято вважати, що струм, рівний або більший 0,1 А, вважається смертельним. При струмі 0,02–0,05 А виникає небезпечне ураження, самостійне звільнення від дії струму неможливе. Струм 0,015–0,02 А застосовується для розрахунків як найбільше безпечне значення. Величина струму при цьому визначається різницею потенціалів (електричної напруги) прикладеної до людини, а також її опором, який залежить від фізичного стану, віку та емоційного стану. Вважається, що опір тіла людини знаходиться у межах від 600 до 1000 Ом.

Якщо взяти для розрахунків найбільшу прийняту безпечну величину струму 0,02 А, а найменший опір людини 600 Ом, ми отримаємо напругу 12 В, яка вважається допустимою. Величина напруги 42 В застосовується і у "Правилах безпечної експлуатації електроустановок" (ДНАОП 0.00-1.21-98) як межа, що визначає зони сильної і слабкої дії наведеної напруги тощо. Для забезпечення електробезпеки напруга живлення приладу має не перевищувати +12 В та надаватись від вторинного джерела живлення, яке підключається до мережі змінного струму з напругою 230 В, 50 Гц.

Враховуючи, що більшість мікроконтролерів та цифрових схем працює від напруги +5 В, прилад має мати стабілізатор напруги, який перетворюватиме величину напруги вторинного джерела живлення до рівня +5 В. Оскільки для перетворення напруги стабілізатором на ньому втрачається додатково щонайменше 2 В, тому нижня межа напруги вторинного джерела живлення для розроблюваного приладу становить +7 В. Прилад призначений для експлуатації в закритих опалювальних приміщеннях відповідно до виконання приладом УХЛ4.2. (ГОСТ 15150-69.Кліматичне виконання), яке передбачає експлуатацію у помірних та холодних мікрокліматичних районах в критих капітальних приміщеннях з опаленням та зі штучною вентиляцією (при відносній вологості не вище 80% при температурі у приміщенні 25°C) при регулюванні температурних умов, відсутності низьких температур (+10°C...+35°C) і за низької концентрації пилу в приміщенні.

Оскільки прилад має видавати на індикаторі значення коефіцієнту пропускання (від 0% до 99%) та товщини металевої плівки у нанометрах, а для ППР-сенсорів товщина такої плівки не перевищує 70 нм, тому достатньо застосовувати індикатор, що матиме два розряди.

Прилад повинен мати та забезпечувати:

- мінімум систем керування та регулювання для налаштування режимів роботи за постійним струмом та калібрування;
- джерело монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі 532 нм, що відповідає оптимальній довжині хвилі, визначеній в попередніх розділах;
- індикатор для відображення інтенсивності монохроматичного випромінювання, що пройшло через досліджувану плівку золота певної товщини та розраховане значення її товщини;
- мікропроцесорний блок обробки виміряної фотоприймачем та підсиленої напруги для перерахунку її у величину інтенсивності монохроматичного випромінювання та товщини плівки золота;

- напівпровідниковий фотоприймач, який ефективно буде перетворювати інтенсивність випромінювання з довжиною хвилі 532 нм у відповідну величину напруги для подальшого підсилення;
- можливість під'єднання до ПК через порт USB для програмування мікропроцесора.

Виходячи з вищенаведеного, прилад повинен задовольняти наступні вимоги та мати наступні технічні характеристики:

Довжина хвилі випромінювання, нм	532
Розмір чутливих елементів, мм	20×20×2
Діапазон значень робочих температур, °C	+10...+35
Кількість вимірювальних каналів	1
Напруга живлення постійного струму, В	+7...+12
Споживана потужність, Вт, не більше	5
Кількість розрядів індикатора	2
Тип з'єднання з ПК	USB
Роботи від акумулятора напругою, В	+12

Багато, щоб прилад мав блочно-модульну конструкцію для полегшення налаштування, експлуатації та ремонту. В приладі має бути тримач чутливих елементів розрахований на їх габарити, який забезпечуватиме легке їх встановлення для діагностики. Електронні компоненти схеми електричної принципової мають бути широко розповсюдженими, малогабаритними та споживати малу потужність, а також бути розташовані на друкованій платі. Елементи конструкції (модулі, деталі, плати друковані, тощо) мають розташовуватись в непрозорому корпусі з кришкою, що матиме роз'єм для підключення вторинного джерела живлення та роз'єм USB для підключення до комп'ютера чи ноутбука.

4.2. Розроблення схеми електричної принципової

Прилад, що розробляється, складається з 5 основних складових частин (рис. 4.1):

- перетворювач напруги;
- випромінювач;
- фотоприймач;
- індикатор;
- мікропроцесор.



Рис. 4.1. Структурна схема розроблюваного приладу

Перетворювач напруги понижує напругу від вторинного джерела живлення (+7...+12В) до величини +5 В, а також стабілізує струм випромінювача, щоб забезпечити стабільну інтенсивність випромінювання з довжиною хвилі 532 нм від лазера, що входить до складу випромінювача. Лазерне випромінювання проходить через досліджувану нанорозмірну плівку золота та створює фото е.р.с. на виході фотодіоду, що входить до складу фотоприймача. Підсилений сигнал від фотоприймача подається на мікропроцесор для його перерахунку у величини коефіцієнта пропускання та відповідної товщини плівки золота, що досліджується. Розраховані величини виводяться на індикатор.

Розглянемо функціональні елементи схеми електричної приладу. До складу перетворювача напруги входять стабілізатор напруги (СН) і

перетворювач полярності (ПП), що показано на функціональній схемі (рис. 4.2). Перетворювач напруги перетворює напругу від вторинного джерела живлення $U_{\text{ж}} = +7...+12\text{В}$ на стабілізовану напругу $U_{\text{ст}} = +5\text{ В}$, а перетворювач полярності перетворює полярність з $+5\text{ В}$ до -5 В .

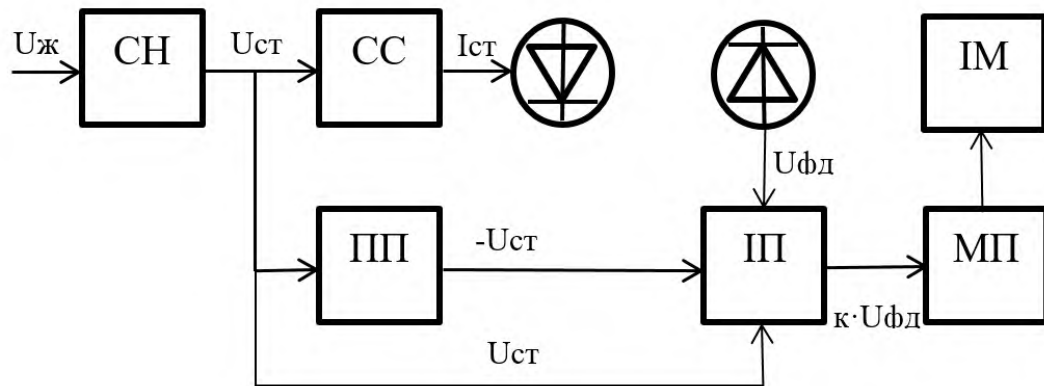


Рис. 4.2. Спрощена схема електрична функціональна приладу:

CH – стабілізатор напруги; CC – стабілізатор струму; ПП – перетворювач полярності; ІП – інструментальний підсилювач; МП – мікропроцесорний пристрій; ІМ – індикаторний модуль

Випромінювач складається з лазера та стабілізатора струму (CC), що проходить через нього, для забезпечення стабільності інтенсивності випромінювання. Фотоприймач складається з кремнієвого діоду та інструментального підсилювача (ІП), що підсилює напругу $U_{\text{фд}}$ на виході фотодіода в k разів. При цьому інструментальний підсилювач живиться двополярною напругою, позитивна полярність якої формується стабілізатором напруги (CH), а негативна – перетворювачем полярності (ПП). Підсилена напруга фотодіода з виходу інструментального підсилювача подається на аналогово-цифровий перетворювач мікропроцесорного пристрою (МП) з подальшою цифровою обробкою. Мікропроцесорний пристрій матиме у складі крім самого мікропроцесора перетворювач рівнів UART-USB. Після чого значення коефіцієнта пропускання, що відповідає виміряній напрузі, та значення відповідної товщини металевої плівки виводиться на індикаторний модуль (ІМ), що має двохрановий

індикаторний пристрій. Схема електрична принципова приладу та перелік її елементів наведена в Додатку А. Для графічного створення схеми електричної принципової використовувалося програмне середовище sPlan.

Стабілізатор напруги побудований на мікросхемі DA5 (AMS1117-5.0, Advanced Monolithic Systems Ltd), яка додатково має ємнісний фільтр на вході і на виході для згладжування пульсації та забезпечення її стабільної роботи. Фільтр виконаний на чотирьох конденсаторах (C3, C5, C11, C12). Номінали цих конденсаторів взяті з опису мікросхеми DA5, які рекомендовані виробником цієї мікросхеми. Так конденсатори C5 та C12, ємністю 47 мкФ, згладжують низькочастотні пульсації, конденсатор C11 ємністю 0,1 мкФ компенсує паразитні індуктивності та разом з конденсатором C3, ємністю 100 пФ, згладжує високочастотні пульсації. Додатково на вході стабілізатора напруги встановлено випрямляючий діод VD2 (1N4007 Toshiba Co.Ltd.) в якості захисту від подачі напруги вторинного джерела живлення неправильної полярності. На вході стабілізатора величина напруги може змінюватись в межах +7,5...+12 В, а на виході підтримується стабільна напруга $+5 \pm 0,1$ В. Така вхідна напруга задовольняє умови технічного завдання.

Стабілізатор струму призначений для підтримання струму лазера LD1 (JBL4119 532 нм 50мВт) на постійному рівні та зібраний на мікросхемі LM317, включений в режимі стабілізації струму. Резистори R7 (постійний) і R12 з опорами 6,2 Ом та 10 Ом відповідно, призначені для регулювання струму через лазер в межах від 80 до 200 мА, що не перевищує максимально допустимий 360 мА відповідно до його технічних характеристик.

Перетворювач полярності зібраний на мікросхемі DA4 (ICL7660S, Intersil Corporation) та конденсаторах C1 та C7 ємністю по 10 мкФ за рекомендацією виробника. На виході цієї мікросхеми формується напруга $5 \pm 0,1$ В. Таким чином, стабілізатор напруги та перетворювач полярності забезпечують двополярну напругу живлення ± 5 В, необхідну для роботи

інструментального підсилювача та формування нульового потенціалу на його виході.

Інструментальний підсилювач зібраний з чотирьох операційних підсилювачів DA2.1...DA2.4 (LM224DT, STMicroelectronics), який підсилює диференційний сигнал на неінвертуючих входах мікросхем DA2.1 та DA2.2. При цьому до неінвертуючого входу DA2.2 підключено фотодіод VD1 (BPW34, Vishay Intertechnology), а до неінвертуючого входу DA2.1 підключений подільник напруги на резисторах R1 та R2, необхідний для встановлення напруги зміщення та регулювання нуля на виході підсилювача. Резистор R1 – постійний, а резистор R2 – підлаштовувачий. Інструментальний підсилювач складається з трьох каскадів: двох підсилювальних та одного узгоджуючого. Перший підсилювальний каскад сформований елементами DA2.1 та DA2.2, другий – операційним підсилювачем DA2.3, а узгоджуючий – на елементі DA2.4, працює в режимі повторювача напруги з коефіцієнтом підсилення рівним одиниці та забезпечує низький вихідний опір ІП для узгодження з входом 10-розрядного аналого-цифрового перетворювача (АЦП) мікроконтролера DD2 (ATmega328P, Microchip Technology Inc.). Тобто АЦП має 1024 рівні квантування, а величина молодшого розряду становить 4,88 мВ.

Мікропроцесорний пристрій (рис. 4.2), крім мікроконтролера DD2, має у своєму складі перетворювач сигналів UART-USB на мікросхемі DD3 (CH340G, Sseed Technology Co.Ltd.), а також дві частотозадаючі ланки на кварцових резонаторах XC1 на 16 МГц та XC2 на 12 МГц з конденсаторами C6, C9, C14, C16 ємністю по 22 пФ та резистора R16 опором 1 МОм. Для узгодження сигнальних ланок та фільтрації високочастотних завад застосовані резистори R21 і R22 опором по 1 кОм, а також конденсатори C15 та C17 ємністю по 100 пФ. Для реалізації можливості живлення схеми приладу від порту передбачено систему вибору джерела живлення, зібрану на компараторі DA7 (LM358D, STMicroelectronics), польовому транзисторі з індукованим каналом VT1(SI2301DS, Vishay Intertechnology) в режимі

електронного ключа, джерела опорної напруги 3,3 В на мікросхемі DA6 (AMS1117-3.3, Advanced Monolithic Systems Ltd) з власними фільтрами на конденсаторах C18, C19 (по 100 пФ) та подільника напруги на резисторах R23 і R24 опором по 10 кОм. Також мікропроцесорний пристрій має систему індикації режимів передачі сигналів та роботи на світлодіодах HL1...HL4 (KT-SMD0805-R, Kento Co.Ltd.) з обмежувачами струму резисторами R17, R19, R20, R25 опором по 1 кОм, зокрема напруги живлення “Power” (HL1), прийому “Rx” (HL2) і передачі “Tx” (HL3) даних через порт USB, а також виконання записаного в пам'ять мікроконтролеру алгоритму “Line” (HL4). Також передбачено кнопку S1 з підтягуючим резистором R17 опором 10 кОм для перезавантаження мікроконтролера (режим “Reset”).

Індикаторний модуль зібраний на мікросхемі DD1 (TM1637, TitanMicroElectronics) та двохрановому семисегментному світлодіодному індикаторі DA1 (HS220561K-16, Shenzhen Chuangxinda Electronics), сигнал керування до якого від мікроконтролеру DD2 подається протоколом I²C. Коефіцієнт пропускання має дві значущі цифри, а також розрахунок похибки визначення товщини показав, що немає сенсу брати більшу розрядність. До складу індикаторного модуля також входять фільтри живлення на конденсаторах C8, C10 ємностями 0,1 мкФ та 10 мкФ, а також по лініях керування, підтягуючи резистори R13, R14 опором по 10 кОм і фільтруючі конденсатори C2 та C4 ємностями по 100 пФ.

4.3. Розрахунок елементів схеми електричної принципової

Для визначення оптимального струму лазера, напруги зміщення та коефіцієнту підсилення інструментального підсилювача була виміряна вольт-амперна характеристика обраного лазера (рис. 4.3). Для цього змінювали напругу на лазері в межах 1,5...2,5 В та вимірювали струм, який проходив через лазер. Виміряний струм лазера змінювався від 0 до 400 мА. Залежність струму лазера від прикладеної до нього напруги мала квазілінійний характер.

Також було виміряно залежність фото е.р.с. діоду від напруги прикладеної до лазера (рис. 4.4), а також визначено температурний дрейф фото струму обраного фотодіоду при відсутності досліджуваної металевої плівки між ними, тобто при коефіцієнті пропускання 100%. Виміряна фото е.р.с. діоду змінювалось від 100 до 600 мВ. Тобто, навіть при відсутності видимого світіння лазера, він випромінював в ІЧ області. Температурний дрейф визначали як зміну фото струму через 10 хв роботи при постійній напрузі, прикладеній до лазера.

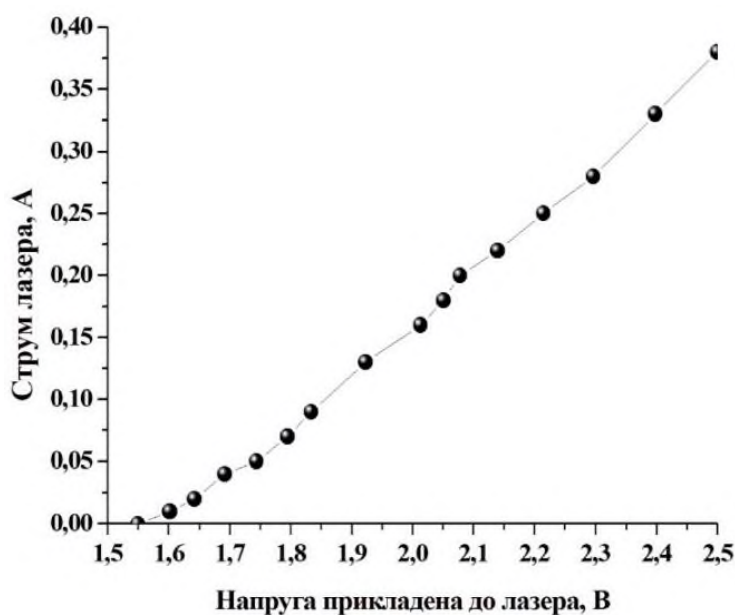


Рис. 4.3. Виміряна вольт-амперна характеристика лазера JBL4119

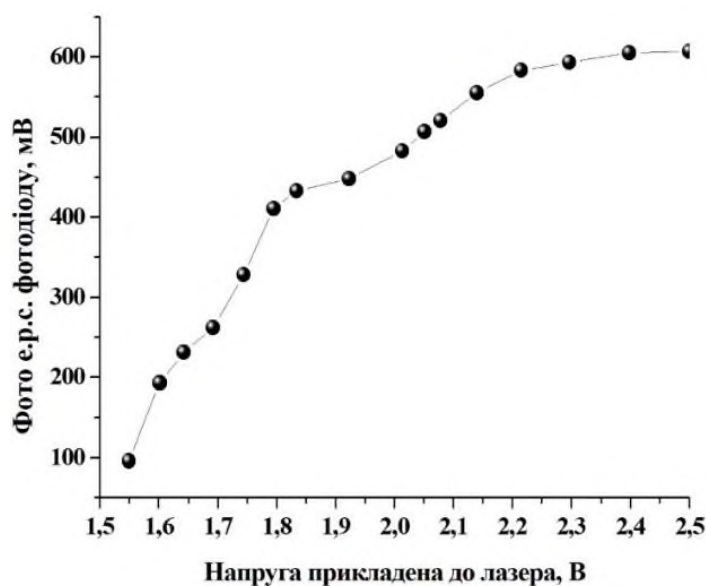


Рис. 4.4. Виміряна залежність фото е.р.с. діоду BPW34 від напруги прикладеної до лазера JBL4119

Відповідно до технічної документації на обраний лазер, його номінальна робоча напруга в межах $+1,7...+2,2$ В, а номінальний робочий струм 260 мА, максимальний – 360 мА. З рисунка 4.4 видно, що для обраної оптичної конфігурації при напрузі, прикладеної до лазера, понад $+2,2$ В, інтенсивність випромінювання така, що фотодіод переходить в режим насичення та має місце значний температурний дрейф фотоструму. Попередні дослідження показали, що оптимальним струмом лазера є струм, що не перевищує 160 мА при напрузі, прикладеної до лазера, 2,013 В, при якому був практично відсутній температурний дрейф фотоструму фотодіоду (1 мкА/хв). При трохи більшому струмі лазера у 180 мА (напруга на лазері 2,051 В) температурний дрейф фотоструму фотодіоду був значно більшим, а саме 25 мкА/хв. Враховуючи особливість конструкції та роботи зеленого лазера значно зменшити його потужність неможливо, оскільки він виконує подвійне перетворення частоти фотонів. Лазер має нелінійний кристал ітрій-алюмінієвого гранату легованого неодимом (Nd:YAG), генерує випромінювання з довжиною хвилі 1064 нм при довжині хвилі випромінювання накачування 808 нм, що є першим етапом перетворення частоти емісійних фотонів. Потім частота подвоюється при проходженні фотонів через плівку КТР (титаніл-фосфат калія, potassium-titanyl-phosphate) і довжина хвилі випромінювання стає 532 нм. Варто відзначити, що нелінійне перетворення в кристалі Nd:YAG можливе лише за певної потужності випромінювання, тому при малих струмах лазера перетворення частоти не відбувається. Для обраного зразка лазера перетворення починається при струмі понад 130 мА (напруга на лазері 1,923 В), а при менших струмах лазер не емітує зеленого випромінювання.

Для струму лазера 160 мА та відстані від області випромінювання до активної поверхні фотодіоду рівною 30 мм фото є.р.с. становила 458 мВ. Тому враховуючи, що максимальна напруга на вході АЦП мікросхеми DD2 не може перевищувати $+5$ В, коефіцієнт підсилення ІП було обрано рівним $k=10$ з можливістю регулювання резистором R4. Резистори R5, R6, R8-R11

були обрані номіналом 10 кОм, що рекомендується виробниками операційних підсилювачів, щоб не навантажувати їх вихід за струмом. Сумарний опір R послідовно з'єднаних резисторів $R3$ та $R4$ було розраховано за відомою формулою (4.1):

$$U_{\text{вих}} = (U_{\text{вх2.2.}} - U_{\text{вх2.1.}}) \cdot K2 \cdot K1 = (U_{\text{вх2.2.}} - U_{\text{вх2.1.}}) \cdot (R10 / R8) \cdot (1 + (R5 + R6) / R) \quad (4.1)$$

де, $U_{\text{вих}}$ – напруга на виході інструментального підсилювача, В;

$U_{\text{вх2.1.}}$ – напруга на вході мікросхеми DA2.1, $U_{\text{вх2.1.}} \approx 0$;

$U_{\text{вх2.2.}}$ – напруга на вході мікросхеми DA2.2, $U_{\text{вх2.2.}} = 458$ мВ;

$K1$ – коефіцієнт підсилення першого каскаду інструментального підсилювача, рази;

$K2$ – коефіцієнт підсилення другого каскаду інструментального підсилювача, рази, при умові $R10=R8$ підсилення $K2=1$.

Враховуючи, що опори $R5$, $R6$ рівні, то невідомий опір R може бути визначений за формулою $R=2 \cdot R5 / ((U_{\text{вих}} / U_{\text{вх2.2.}}) - 1)$, та становить $R=2,0167$ кОм.

Тому для можливості регулювання підсилення було обрано наступні номінали резисторів: постійний резистор $R3$ опором 1 кОм, а підлаштовуючий $R4$ з опором 2 кОм.

Для визначення номіналів резисторів $R1$, $R2$ регульовального подільника напруги, призначеного для встановлення зміщення та корекції нуля на виході інструментального підсилювача, було визначено величину темної фото е.р.с. фотодіоду, тобто напруги на виході фотодіоду за відсутності випромінювання лазера. Виміряна темнова фото е.р.с. не перевищувала 15 мВ, тому було прийнято рішення забезпечити подільником регулювання напруги на вході DA2.1 в межах 0...50 мВ, тобто з потрібним запасом. З метою уніфікації та зменшення кількості номіналів резистор $R1$ було обрано з опором 10 кОм, а оскільки напруга прикладена до подільника становить +5 В і на два порядки більша за напругу на вході DA2.1, то струм подільника наближено може бути розрахований як відношення напруги до опору резистора $R1$, тобто 0,5 мА. Тому для забезпечення регулювання

напруги зміщення в обраних межах опір резистора R2 обрано значенням 100 Ом.

4.4. Розрахунок споживаної потужності елементами схеми приладу

Для розрахунку споживаної приладом потужності при мінімальній та максимальній напрузі живлення, заданої в технічному завданні, було визначено складові ланки схеми та їх струм споживання, як розрахований, так і визначений з технічної документації на активні елементи відповідної ланки. Найбільше споживає індикатор DA1: при максимальній яскравості кожен сегмент споживає 15 мА, а їх 16 штук, тобто загальний струм споживання 240 мА. Лазер споживає номінальний струм 160 мА, мікросхема DD1 споживає струм 80 мА, мікросхема DD3 споживає струм не більше 30 мА, світлодіоди по 3 мА, тобто разом 12 мА, так само 12 мА і мікросхема DA2, мікросхема DA7 – 4 мА, подільники R1, R2 та R1, R2 споживають разом 1 мА, мікросхема DD2 споживає струм не більше 0,3 мА, мікросхема DA4 не більше 0,2 мА, DA3, DA5 та DA6 разом 0,3 мА максимум. Таким чином, загальне споживання струму становить приблизно 540 мА, що при максимальній напрузі живлення +12 В становить потужність 6,5 Вт. Цю потужність можна зменшити, якщо зменшити яскравість дисплею і довести споживання кожного сегменту до 3 мА (разом 50 мА), тоді загальне споживання струму зменшиться до 350 мА, а споживана потужність зменшиться до 4,2 Вт, що задовольнятиме вимоги технічного завдання.

4.5. Розрахунок похибок вимірювання

Необхідно розрахунковим шляхом апріорно оцінити похибки, щоб перевірити можливість забезпечення необхідної точності до проведення вимірювань, які будуть проводитись в певних умовах обраним методом для вирішення конкретної вимірювальної задачі, а саме: визначення товщини

нанорозмірних плівок фотометричним методом. Аналіз сумарної похибки включає аналіз похибок складових кожного елемента схеми розроблюваного приладу. Варто відзначити, що фактори впливу, котрі формують похибку вихідної величини (напруги, що відображається на індикаторі, чи перераховується у значення коефіцієнту пропускання та товщини нанорозмірної плівки золота) діють послідовно. Хоча початковим інформативним параметром є напруга на виході фотодіода, яка пропорційна інтенсивності світла, що пройшло через плівку золота, варто враховувати невизначеність інтенсивності світла, що падає на досліджувану плівку та залежить від струму лазера, який в свою чергу визначається параметрами стабілізатора струму на мікросхемі LM317. Далі напруга з виходу фотоприймача підсилюється мікросхемою LM224DT, в результаті чого крім збільшення амплітуди сигналу у його величину вноситься похибка, яка визначається параметрами зворотнього зв'язку підсилювача, тобто відхиленнями опорів резисторів в колі зворотнього зв'язку від номінальних значень. Загальну похибку також збільшує процес аналогово-цифрового перетворення в мікроконтролері. Таким чином, величина похибки поступово зростає по мірі проходження сигналу через нові каскади.

Для визначення похибки струму лазера використаємо табличні дані параметрів мікросхеми LM317, яка виконує роль стабілізатора струму.

Так опорна напруга мікросхеми варіюється в межах $\pm 0,025$ В, а середнє значення рівне 1,25. Визначимо абсолютну похибку струму лазера за формулою:

$$\Delta I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{оп}} + \Delta U_{\text{оп}}}{R_{\text{об}} - \Delta R_{\text{об}}} - \frac{U_{\text{оп}}}{R_{\text{об}}}, \quad (4.2)$$

де $U_{\text{оп}}$ – опорна напруга мікросхеми LM317, $U_{\text{оп}} = 1,25$ В;

$\Delta U_{\text{оп}}$ – абсолютна похибка опорної напруги, $\Delta U_{\text{оп}} = 0,025$ В;

$R_{\text{об}}$ – опір обмежувального резистора, $R_{\text{об}} = 7,8125$ Ом для номінального струму лазера 160 мА;

$\Delta R_{об}$ – абсолютна похибка опору обмежувального резистора, $\Delta R_{об} = 0,078125$ Ом для резистора з допуском 1%.

$$\Delta I_{л} = \frac{1,25 + 0,025}{7,8125 - 0,078125} - \frac{1,25}{7,8125} = 4,85 \text{ мА.}$$

При допуску 5% $\Delta R_{об} = 0,390625$ Ом, а $\Delta I_{л} = 11,78$ мА.

Якщо немає конкретних відомостей про можливі значення розподілу величини всередині інтервалу, то можна тільки припустити, що з однаковою імовірністю ця величина може знаходитися в будь-якому місці в його межах. Тоді мова йде про рівномірний або прямокутний розподіл можливих значень. Коли компонент невизначеності, отриманий таким чином, дає значний внесок у невизначеність результату вимірювання, має сенс одержати додаткові дані для її подальшого визначення [60]. Невизначеність знаходять за формулою: $U = \pm x_i / \sqrt{\alpha_i}$, де α_i – коефіцієнт прийнятого закону розподілу для симетричних границь $\pm x_i$. За відсутності інформації про закон розподілу вхідної величини невизначеність знаходять при $\alpha_i = 3$.

Максимальне значення відносної похибки стабілізованого струму лазера рівне 3% ($U_{I_{л1}} = 0,017$). При 5% резисторі максимальне значення відносної похибки струму лазера рівне 7,4% ($U_{I_{л2}} = 0,043$). Припустимо, що інтенсивність випромінювання прямо пропорційна струму лазера, тому відносна похибка інтенсивності випромінювання рівна відносній похибці струму лазера.

На виході фотодіода VD1 формується напруга (фото е. р. с.), пропорційна інтенсивності випромінювання лазера. Тому можна вважати, що відносна похибка фото е. р. с. на виході фотодіода пропорційна інтенсивності випромінювання лазера $\delta U_{фд} = \delta I_{л} = 3\%$. $U_{U_{фд1}} = 0,017$. Або при 5% резисторі $\delta U_{фд} = \delta I_{л} = 7,4\%$, $U_{U_{фд2}} = 0,043$.

Визначимо абсолютну похибку напруги на виході фотодіода при струмі лазера 160 мА та величиною фото е.р.с. 458 мВ:

$$\Delta U_{фд1} = \frac{\delta U_{фд1} \cdot U_{фд}}{100\%} = \frac{3 \cdot 458}{100\%} = 13,74 \text{ мВ.}$$

$$\Delta U_{\text{фд2}} = \frac{\delta U_{\text{фд2}} \cdot U_{\text{фд}}}{100\%} = \frac{7,4 \cdot 458}{100\%} = 33,89 \text{ мВ.}$$

Для визначення похибки коефіцієнту підсилення інструментального підсилювача K_{in} скористаємось вихідними параметрами:

$$K_{in} = (R10/R8) \cdot (1 + (R5 + R6)/(R3 + 0,5R4))$$

Оскільки на схемі електричній принципові номінали R8, R10, R5, R6 однакові, то формула для коефіцієнта підсилення спрощується:

$$K_{in} = (1 + 2R5/(R3 + 0,75R4));$$

$$K_{in \max} = (1 + 2(R5 + \Delta R5)/((R3 - \Delta R3) + 0,75(R4 - \Delta R4))),$$

де R3, R4, R5 – опір резисторів, $\Delta R4$, $\Delta R5$, $\Delta R3$ – абсолютна похибка опорів.

$$K_{in} = (1 + 2 \cdot 10000/(1000 + 0,75 \cdot 2000)) = 9;$$

$$K_{in \max} = (1 + 2(10000 + 100)/((1000 - 10) + 0,75(2000 - 20))) = 9,16.$$

Arduino Nano V3.0, побудована на мікроконтролері ATmega328 використовує 10 розрядний АЦП, що відповідає 1024 градаціям вихідного коду. Виробники мікроконтролерів ATmega328 нормують повну похибку перетворення АЦП, що включає: інтегральну та диференціальну нелінійність, похибку квантування, похибку коефіцієнта перетворення, похибку зміщення нуля. Напруга на вході АЦП є добутком коефіцієнта підсилення та фото е.р.с. Номінальна напруга на вході АЦП при значенні фото е.р.с. 458 мВ становить 4122 мВ. У випадку відхилення величини напруги на фотодіоді у більшу сторону на величину максимального значення абсолютної похибки (471,7 мВ, або 491,89) та максимальному відхиленні коефіцієнта підсилення (9,16 рази) величина напруги на вході АЦП становитиме 4320,8 мВ або 4505,7. Загальна похибка АЦП складається з похибок квантування $\gamma_{\text{кв}}$ і нелінійності $\gamma_{\text{нл}}$. У більшості випадків ці похибки мають однакові величини. Відносні величини цих похибок можуть бути наближено визначені за наступними формулами:

$$\gamma_{\text{нл}} = \gamma_{\text{кв}} = \frac{1}{2^n} \cdot 100\% = \frac{1}{1024} \cdot 100\% = 0,1\%$$

де n – розрядність перетворювача.

$$\gamma_{\text{кв}} = \gamma_{\text{нл}};$$

$$\gamma_{\text{АЦП}} = \gamma_{\text{кв}} + \gamma_{\text{нл}} = 0,2\%;$$

$$U_{\gamma_{\text{АЦП}}} = \frac{0,002}{\sqrt{3}} = 0,0012.$$

Якщо врахувати похибку аналогово-цифрового перетворення як величину молодшого розряду, то для десятирозрядного АЦП величина похибки квантування буде рівна 4,88 мВ і така сама буде величина похибки не лінійності перетворення, тому величина напруги на виході АЦП становитиме 4330,6 мВ або 4515,5 мВ. В такому випадку абсолютна похибка вихідної величини АЦП становитиме 208,6 мВ або 393,5, відносна похибка матиме значення $5,06 \approx 5\%$ або $9,6\%$. Невизначеність у цьому випадку матиме значення $U_{U_{\text{ІП1}}} = 0,029$ та $U_{U_{\text{ІП2}}} = 0,055$.

Вираз для сумарної невизначеності для двох випадків різних допусків на опір обмежувального резистора стабілізатора струму лазера:

$$\begin{aligned} U(X_1) &= \sqrt{U_{U_{\text{ІП1}}}^2 + U_{\gamma_{\text{АЦП}}}^2 + U_{I_{\text{л1}}}^2 + U_{U_{\text{фд1}}}^2} = \\ &= \sqrt{0,029^2 + 0,0012^2 + 0,017^2 + 0,017^2} = 3,77 \cdot 10^{-2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U(X_2) &= \sqrt{U_{U_{\text{ІП2}}}^2 + U_{\gamma_{\text{АЦП}}}^2 + U_{I_{\text{л2}}}^2 + U_{U_{\text{фд2}}}^2} = \\ &= \sqrt{0,055^2 + 0,0012^2 + 0,043^2 + 0,043^2} = 8,2 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Оскільки максимальному значенню вихідної напруги 4122 мВ відповідатиме коефіцієнт пропускання світла T рівний 100%, то можна розрахувати похибку визначення товщини нанорозмірної плівки золота, використовуючи встановлену емпіричну залежність $d = 1100,7712 \cdot T^{-0,3328}$, врахувавши, що ця залежність є нелінійною.

Визначимо абсолютну та відносну похибку товщини нанорозмірної плівки, номінальне значення пропускання якої на довжині хвилі 532 нм становить 15%. Такому пропусканню відповідає товщина 447 Å. При відносній похибці вимірювання 5% виміряне значення коефіцієнту

пропускання знаходитиметься в межах 14,25%...15,75%, що відповідатиме варіації товщини нанорозмірної плівки 439,8...454,7 Å. Таким чином, абсолютна похибка товщини нанорозмірної плівки золота становитиме $\pm 8\text{Å}$.

4.6. Виготовлення, складання та тестування макету приладу

Для приладу, що розробляється, була обрана сучасна елементна база, зокрема активні компоненти з малою споживаною потужністю та компоненти, призначені для поверхневого монтажу на друковану плату, тобто smd (surface mounted devices). Лише резистори R2, R4 і R12 є вивідними (тип 3296 W розміром 10×10×5 мм), оскільки є багатооборотними, тому забезпечують більш прецизійне налаштування режимів роботи електричної схеми, зокрема струму лазера, коефіцієнта підсилення напруги фотодіоду та встановлення зміщення нуля на виході інструментального підсилювача. Семисигментний індикатор DA1 та VD1 також вивідні. Постійні резистори та керамічні конденсатори обрані типорозмірів 1206 (3,2×1,6 мм) та 0805 (2×1,125 мм), танталові конденсатори C5 та C12 типорозміру C (6×3,2×2,5 мм). Резистори R1, R3, R5-R11, R15 та керамічні конденсатори C1, C7 типорозміру 1206, решта резисторів, керамічних конденсаторів та світлодіоди типорозміру 0805. Мікросхеми DA2 та DA7 в smd корпусах SO-14 та SO-8, відповідно, DA3 в корпусі TO-252, DA4 в корпусі SOIC-8, DA5 та DA6 в корпусі SOT-223, DD1 та DD3 в корпусах SOP-20 та SOP-16, відповідно, DD2 в корпусі G-32. Транзистор VT1 в корпусі SOT-23, а діод в корпусі VD2 D0-214AC. Кварцові резонатори також мають корпуси для поверхневого монтажу.

Електронні компоненти схеми було вирішено розмістити на трьох друкованих платах: 1) стабілізатор струму лазера (СС), перетворювач полярності (ПП) та інструментальний підсилювач (ІП); 2) індикаторний модуль; 3) стабілізатор напруги та мікропроцесорний пристрій у вигляді готового модуля ARDUINO Nano. Останні дві плати є стандартними та

комерційно доступними. Зовнішній вигляд індикаторного модуля на мікросхемі TM1637 та модуля ARDUINO Nano наведено на рисунку 4.5. Варто відзначити, що блочно-модульна конструкція макетного зразка полегшить його налаштування та ремонт у разі необхідності.

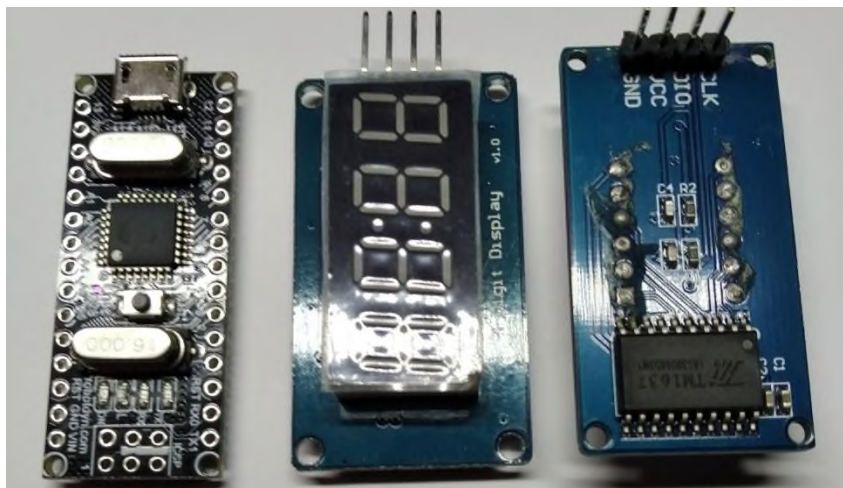


Рис. 4.5. Зовнішній вигляд модулів TM1637 та ARDUINO Nano

Плату, на якій мають бути розташовані СС, ПП та ІП, було виготовлено як окремий електричний вузол (рис. 4.6).

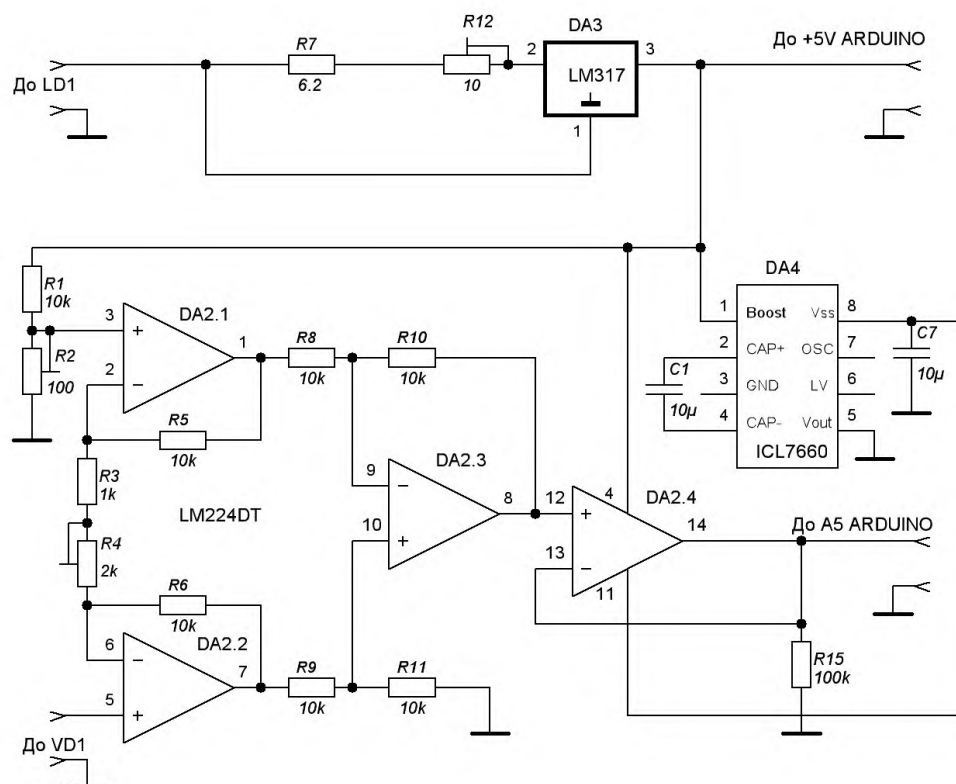


Рис. 4.6. Схема електрична пинципова вузла плати з СС, ПП та ІП

На рисунку 4.7 зображено трасування розробленої плати в середовищі SprintLayout. Електронні компоненти були розміщені лише з однієї сторони плати, а друга сторона мала виконувати роль екрана та загального електрода.

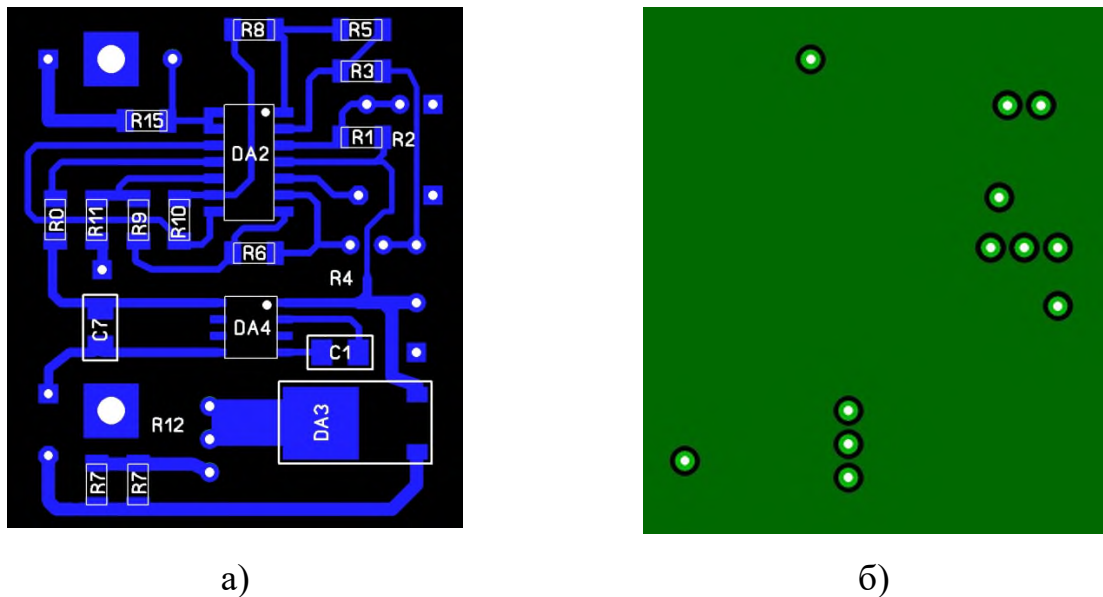
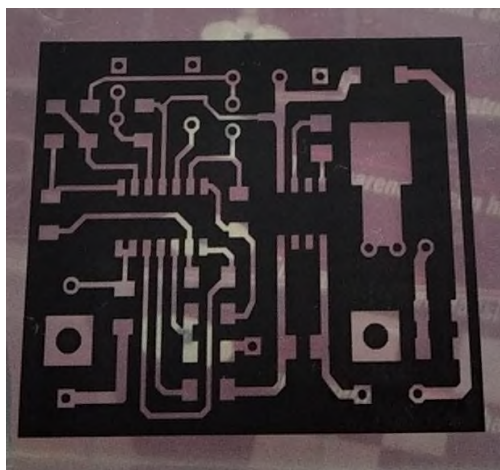
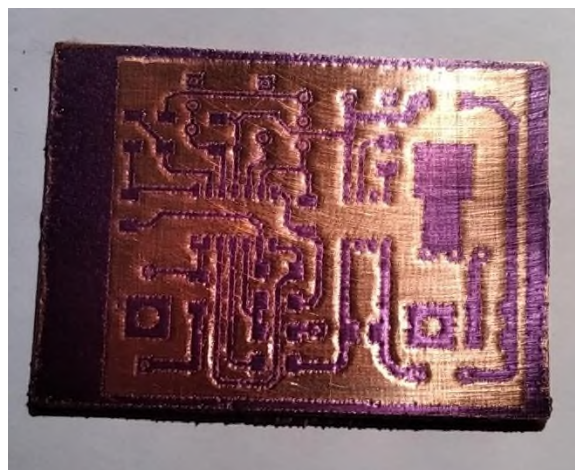


Рис. 4.7. Розроблене трасування друкованої плати з порядковим позначенням радіоелементів: а) сторона, де паяються елементи; б) сторона, що виконує роль загального провода та екрана

Для виготовлення друкованої плати було застосовано фольгований склотекстоліт товщиною діелектрика 1 мм та товщиною мідної фольги 35 мкм розміром 45×35 мм. Формування мідних доріжок виконували шляхом травлення міді у розчині лимонної кислоти з перекисом водню, а мідь доріжок захищали фоторезистом. Для цього на відполіровану та обезжирену поверхню міді клеїли плівку негативного фоторезисту, який експонували ультрафіолетовим випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм через прозорий трафарет-негатив, надрукований на лазерному принтері (рис.4.8, а). Незасвічені ділянки фоторезисту змивались 0,3% розчином гідроксиду натрію, а засвічені лишались, захищаючи мідь майбутніх доріжок під час травлення (рис. 4.8, б). Після змивання залишків неекспонованого фоторезисту плату додатково витримували під ультрафіолетовим випромінюванням для кращого закріплення захисної плівки на міді.



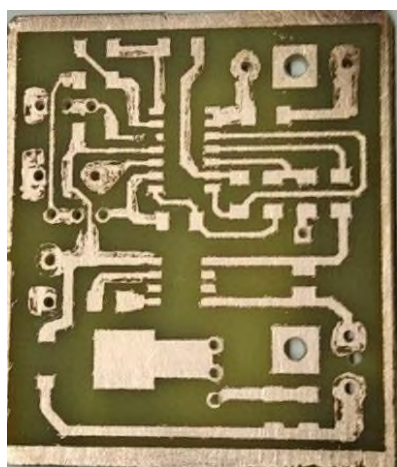
а)



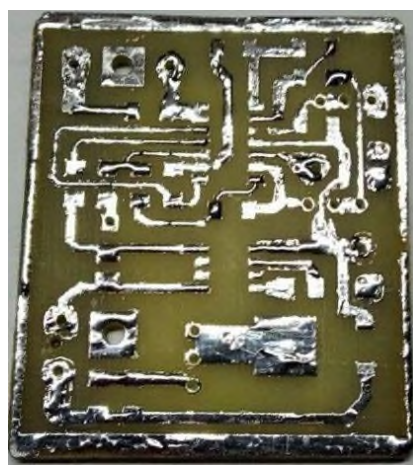
б)

Рис. 4.8. Трафарет-негатив трасування (а) та захищені фіолетовим фоторезистом доріжки друкованої плати (б)

Витравлена плата зображена на рис. 4.9, а. Після витравлення друкованої плати було проведено свердління необхідних отворів та проведено лудіння мідних доріжок припоєм ПОС-61 з використанням спиртового розчину каніфолі у якості флюсу (рис. 4.9, б).



а)



б)

Рис. 4.9. Розроблена плата до залуження доріжок (а) та після (б)

Отвори діаметром 0,8 мм свердлили для встановлення змінних резисторів, діаметром 1 мм – для монтажу проводів підключення живлення, фотодіоду та комутації до плати Ардуїно, а також діаметром 2 мм для кріплення плати в середині корпусу приладу. Далі припаювали всі елементи. Зібрана плата СС, ПП та ІП як окремий зображено на рис. 4.10.

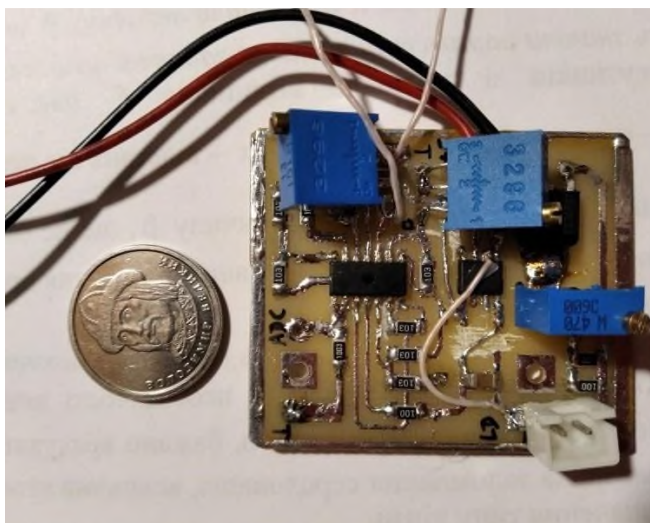
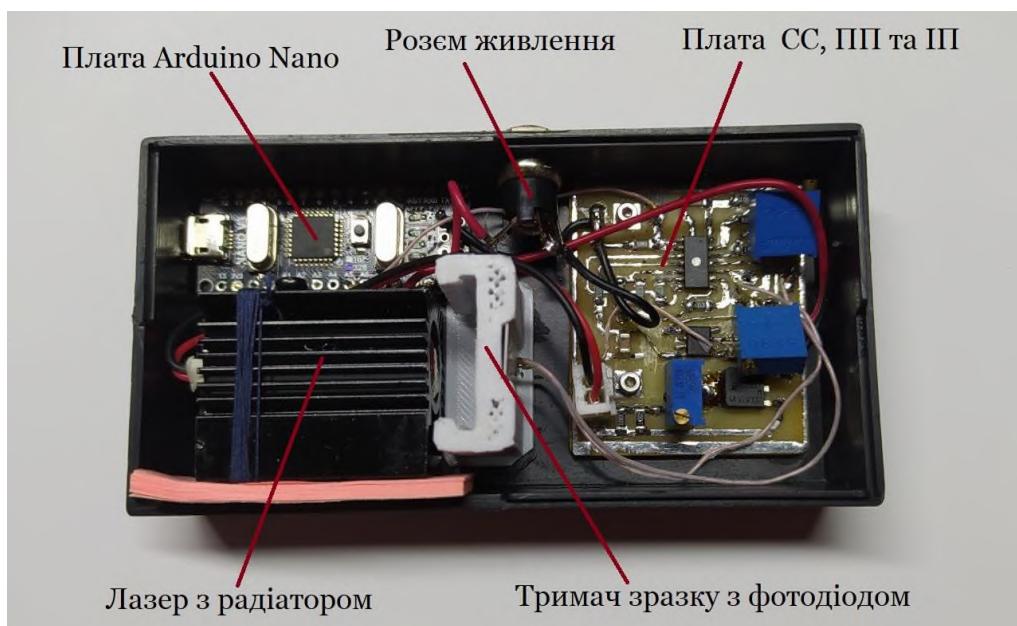


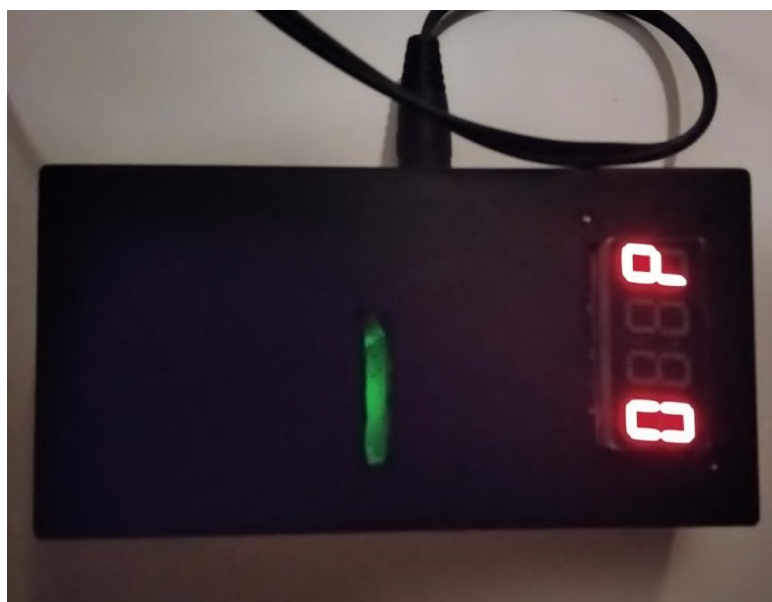
Рис. 4.10. Розроблена плата СС, ПП та ІП з припаяними радіoeлементами та роз'ємом

Після підготовки плати виконували монтаж радіокомпонентів: спочатку пасивних (резисторів, конденсаторів, перемичок), а потім активних (стабілізаторів, перетворювача полярності, операційного підсилювача). В кінці монтували змінні резистори та роз'єм для підключення лазера.

Лазер для покращення тепловідводу було встановлено у радіатор. Тримач чутливих елементів був виготовлений на 3D-принтері з матеріалу СО-РЕТ. Корпус та кришка було обрано з чорного ПВХ, в якому було вирізано отвори під роз'єми, елементи кріплення та індикаторний модуль. Вигляд корпусу макетного зразка зі знятою кришкою та від'єднаним індикатором зображено на рис. 4.11, а. Вигляд макетного зразка з встановленою кришкою та поданою напругою +12 В від джерела вторинного живлення зображено на рис. 4.11, б. При відсутності чутливого елемента в тримачі індикатор показує значення “d 0”, що означає товщину плівки, яка рівна нулю.



а)



б)

Рис. 4.11. Макетний зразок приладу зі знятою (а) та встановленою кришкою в робочому стані (б)

Після збирання макету приладу було проведено його тестування. Було встановлено тестові чутливі елементи різної товщини, значення яких відображались на екрані (рис. 4.12.). Програма керування роботою макетного зразку була написана в середовищі ARDUINO IDE на мові програмування Processing, текст цієї програми наведено у Додатку Б.

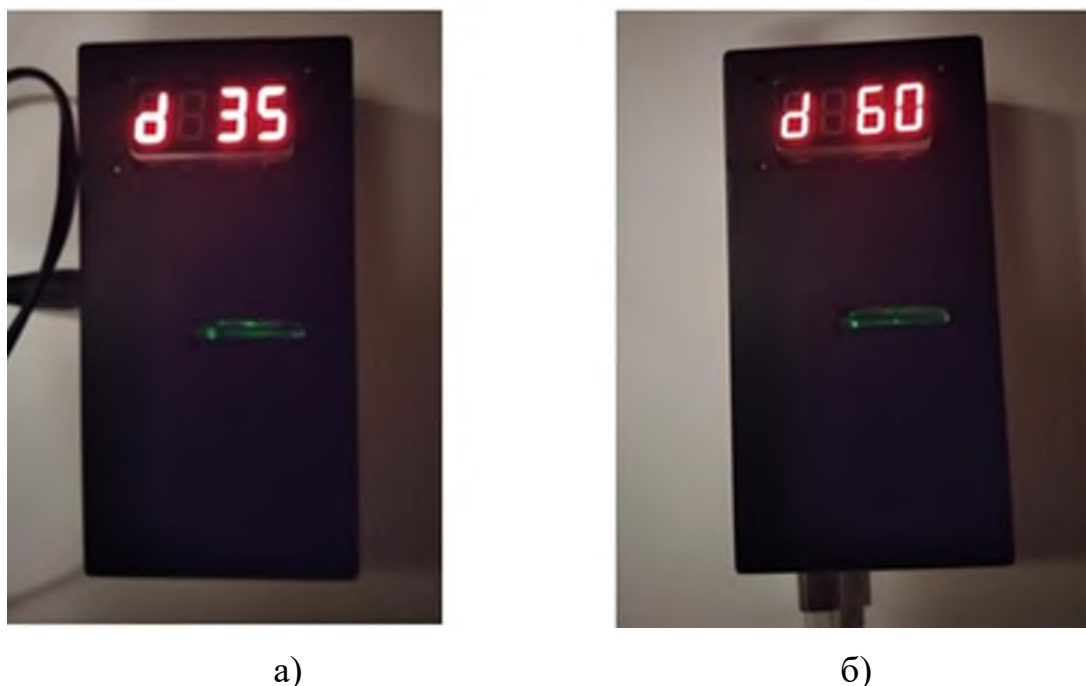


Рис. 4.12. Демонстрація вимірювання макетним зразком чутливих елементів різної товщини золота: 35 нм (а) та 60 нм (б)

Також на макетному зразку було виміряно товщини чутливих елементів, які також вимірювались на спектрофотометрі (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1

Результати вимірювання та порівняння

№	<i>Спектрофотометр та Плазмон-6</i>			<i>Вимірювання на макетному зразку</i>			
	θ_{SP} , кут.град.	T_{532nm} , %	d , нм	T_{532nm} , %	$d_{вим.}$, нм	$\Delta d_{вим.}$, нм	$\delta d_{вим.}$, %
1	43,939	10,1	50,12	11,9	48	-2,12	-4,2
2	44,032	20,7	41,20	20,3	40	-1,20	-2,9
3	44,439	15,7	44,50	16,4	43	-1,50	-3,4
4	44,392	25,4	36,82	24,1	38	1,18	3,2
5	44,600	30,6	34,94	27,2	36	1,06	3,0
6	43,992	5,6	62,40	5,5	63	0,60	1,0
7	44,417	34,7	34,00	37,6	33	-1,00	-2,9

В таблиці наведені значення коефіцієнта пропускання для досліджуваних зразків, як виміряного спектрофотометром, так і виміряного створеним макетним зразком, а також відповідні товщини золотих плівок чутливих елементів. Також наведено абсолютну та відносну похибку вимірювання товщини створеним макетним зразком у порівнянні з результатами вимірювання на спектрофотометрі та рефрактометрі поверхневого плазмонного резонансу. Експериментально встановлено, що

похибка вимірювання не перевищує 5%, що відповідає відхиленню абсолютного значення товщини для найтоншої плівки золота $\pm 2,5$ нм. Діапазон вимірювання макетного зразка становить 30...65 нм, оскільки при менших та більших товщина не було можливості протестувати зразок за відсутності відповідних чутливих елементів.

При напрузі живлення +12 В споживаний макетним зразком струм становить 220 мА, що відповідає потужності споживання 2,7 Вт, що менше за розраховану та задовольняє умовам технічного завдання. Габаритні розміри макетного зразка становлять: висота 35 мм, ширина 55 мм, довжина 105 мм. Вага 120 г.

Висновки до розділу 4

Четвертий розділ присвячений розробленню макетного зразка для визначення товщини нанорозмірних плівок чутливих елементів. Було висунуто технічні вимоги, визначено основні функціональні блоки та підібрано елементну базу приладу. Була розроблена плата інструментального підсилювача, перетворювача полярності, стабілізатора струму лазера. Цю плату разом з індикаторною та Arduino nano поміщено у корпус. Для визначення оптимального струму лазера, напруги зміщення та коефіцієнту підсилення інструментального підсилювача була виміряна вольт-амперна характеристика обраного лазера, а також визначено температурний дрейф фото струму обраного фотодіоду при відсутності досліджуваної металевої плівки між ними. Визначено, що абсолютна похибка товщини нанорозмірної плівки золота становитиме ± 8 Å.

Отримано експериментальні значення коефіцієнта пропускання для досліджуваних зразків вимірюного створеним макетним зразком, а також відповідні товщини золотих плівок чутливих елементів. Діапазон вимірювання макетного зразка становив 30...65 нм. Експериментально встановлено при вимірюванні товщини створеним макетним зразком у

порівнянні з результатами вимірювання на спектрофотометрі та рефрактометрі поверхневого плазмонного резонансу, що похибка вимірювання не перевищує 5%, що відповідає відхиленню абсолютного значення товщини для найтоншої плівки золота $\pm 2,5$ нм.

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЄКТУ «ЕКО-ФРЕНДЛІ»

5.1 Опис ідеї проєкту

В цьому розділі буде проведено аналіз стартап проєкту «Еко-Френдлі», ідея якого полягає в допомозі в правильній та екологічній бізнес-діяльності – корпоративній соціальній відповідальності.

Екологія збагачує наш світ і має вирішальне значення для добробуту та процвітання людини. Вона дає нові знання про взаємозалежність між людьми та природою, яка є життєво важливою для виробництва їжі, підтримки чистого повітря та води, підтримки біорізноманіття в умовах мінливого клімату.

Насправді, екологічні ідеї навіть добре підв'язуються з деякими філософськими течіями, що можна використовувати в рекламно-маркетингових цілях. Екологічна модернізація має деякі спільні риси з близькими до неї теоріями і філософіями. Найважливішими серед них є: концепт стійкого розвитку, підхід «промислового метаболізму» (Айрес та Сімоніс, 1994), концепт «індустріальної екології» (Соколов, 1994).

У таблиці 5.1 зображено зміст ідеї та можливі базові потенційні ринки, в межах яких потрібно шукати групи потенційних клієнтів.

Таблиця 5.1.

Опис ідеї стартап проєкту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Екологічна модернізація бізнесів/підприємств	Екологічний аудит і консалтинг	Життя в чистому середовищі та соціально відповідальному суспільстві
	Консультаційні послуги з питань екології	
	Розробка та погодження екологічної документації (в тому числі дозвільної)	
	Лабораторні дослідження	

Отже, пропонується супровід компанії, яка зацікавлена в послугах екологічної модернізації від «а» до «я». Завдання полягає в тому, щоб зібрати всі види екологічних послуг в одному місці. Очікуваними результатами є

поліпшення екологічного стану планети та, можливо, знаходження інших, досі ще невідомих, рішень.

Далі проводимо аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї порівняно із пропозиціями конкурентів, що проілюстровано в таблиці 5.2. W – слабка сторона, N – нейтральна (такі ж показники, як і у конкурентів), S – сильна сторона.

Таблиця 5.2

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W	N	S
		Мій проєкт	ТОВ «Центр екології та розвитку нових технологій»	ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Агропроект Україна»	Науково-екологічний центр «Зелений квадрат»			
1.	Вартість обладнання	200 тис. грн	100 тис. грн	200 тис. грн	200 тис. грн		•	
2.	Диференціація послуг	Всі перелічені послуги	Атмосферне повітря, поводження з відходами, спеціальне водокористування	Родючість ґрунтів, проєктування житлових та промислових забудов	Користування надрами, проєктування санітарно-захисних зон			•
3.	Система інформації та реклами	Сайт, фейсбук з новинками компанії, інстаграм з цікавинками екології	Досить зручний сайт з новинним дайджестом	Зручний сайт, фейсбук	Зручний сайт, фейсбук, інстаграм (не ведеться регулярно)			•
4.	Способи комунікації	Телефон, пошта, телеграм, ватсап, вайбер	Телефон, пошта, зворотній зв'язок	Телефон, пошта, зворотній зв'язок	Телефон, пошта, телеграм, ватсап		•	
5.	Масштаби	Проєкти в Україні та країнах СНД в перспективі	Більше ніж 600 проєктів в Україні	Проєкти в Україні	Проєкти в Україні			•

6.	Розмір капіталовкладень	500 тис. грн	300 тис. грн	400 тис. грн	400 тис. грн	•		
----	-------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	---	--	--

З таблиці 5.2 видно, що дві характеристики з шести є нейтральними, одна характеристика є слабкою стороною і три – сильними. Слабкою характеристикою є розмір капіталовкладень. Видно, що цей показник значно вищий, ніж у конкурентів. Це пов'язано із самою концепцією проєкту, адже по суті він є поєднанням вже існуючих ідей, що і потребує більше фінансів на початку.

5.2 Технологічний аудит ідеї проєкту

Так як моя стартап ідея вміщує у собі всі існуючі види послуг у сфері екології, і будувати таку компанію «з нуля» досить складно, то доречним буде звернути увагу на такі способи реалізації проєкту, які представлені у таблиці 5.3, а саме партнерство між декількома компаніями.

Таблиця 5.3.

Технологічна здійсненність ідеї проєкту

№ п/п	Технології її реалізації	Принцип технології	Доступність технології
1.	Обмежене партнерство	Кожна зі сторін відповідальна виключно за раніше обговорені деталі	Можлива, проте не достатньо лояльна для ефективного просування стартапу
2.	Повне партнерство	Відповідальність усіх сторін цього співробітництва	Можлива
3.	Бізнес-об'єднання	Має на меті об'єднати різні компанії зі спільним інтересом	Можлива, підходить не тільки для ефективного ведення бізнесу, але і для виведення ідеї на більш широкий ринок
Обрана технологія реалізації ідеї проєкту: бізнес-об'єднання			

Проаналізувавши таблицю можна зробити висновок, що для проєкту «Еко-Френдлі» найбільш ефективною і вигідною реалізацією може стати технологія бізнес-об'єднання, адже це позбавляє від конкурентів і водночас дає можливість вийти на міжнародний рівень.

Визначимо вид бізнес-моделі, опираючись на описи існуючих таких (табл. 5.4).

Таблиця 5.4.

Вид бізнес-моделі стартапу

Назва стартапу	Вид бізнес-моделі	Підходи та орієнтація бізнес-моделі
Еко-френдлі	Посередницька, партнерська	Відкрита

Партнерська схема схожа на рекламну, але має свою специфіку. Посередники - учасники ринку, вони зводять продавця і покупця разом і сприяють операціям. Схеми можуть бути різними, наприклад модель краудсорсингу. Ця модель актуальна, коли вийшло об'єднати безліч людей. Використовуючи грамотне заохочення, компанії можуть залучати широку аудиторію для вирішення своїх проблем.

Відкритість означає участь зовнішніх партнерів у зазвичай закритих процесах створення вартості, таких як дослідження та розробки. Подібна співпраця не виливається в якусь одну конкретну форму, але, ґрунтуючись на концепції спільної роботи, дуже відрізняється від класичних відносин «клієнт — постачальник».

5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проєкту

Визначимо ринкові можливості, які можна використати під час ринкового впровадження проєкту, та ринкові загрози, які можуть перешкодити його реалізації.

Це дозволяє сформувати уявлення про потреби клієнтів, пропозиції конкурентів, попит на такі послуги і зробити висновок про доцільність стартап ідеї.

Спочатку проведемо аналіз попиту: наявність попиту, обсяг, динаміка розвитку ринку (таблиця 5.5).

Таблиця 5.5.

Попередня характеристика потенційного ринку стартап проєкту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	30
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	2 млрд
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	-
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	-
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	20

Як видно з таблиці, то дана ніша на ринку є досить привабливою для входження. По-перше, гравців на ринку не так багато, по-друге, динаміка ринку зростає, що можна пояснити все більшою стурбованістю людства екологічним станом планети.

Для оцінювання потенціалу продажу необхідно визначити обсяг ринку, зрілість ринку (галузі). Розрахунок здійснювався за методикою РАМ, ТАМ, САМ, СОМ (рис. 5.1). РАМ, ТАМ, САМ, СОМ - спосіб оцінити обсяг ринку, популярний у стартапах і бізнесі, що росте. Метод використовують, коли хочуть зрозуміти перспективи зростання — і чи варто вкладати гроші в проєкт. Часто розрахунки за цією методикою кладуть на стіл інвестору, перш ніж обговорювати вкладення в стартап.

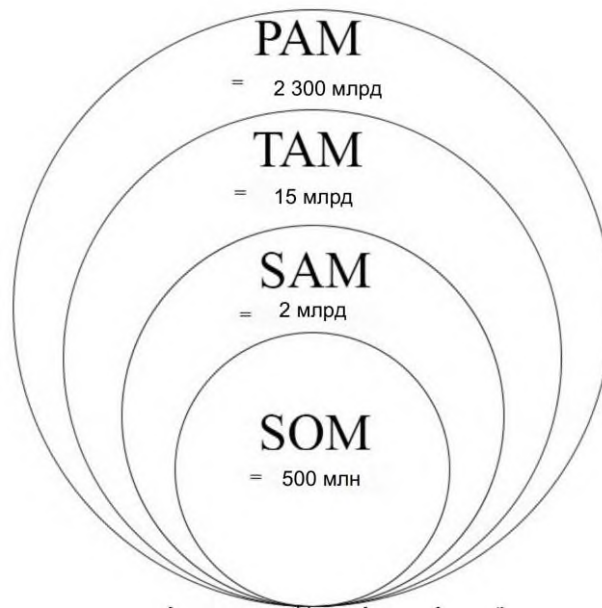


Рис. 5.1. Оцінка ринку за допомогою методики PAM, TAM, SAM, SOM

PAM, TAM, SAM та SOM – це показники. Кожен із них відповідає сегменту ринку. Сегменти вкладені один у інший. PAM (Potential Available Market) – потенційно доступний ринок. Це весь обсяг ринку з урахуванням того, як він зміниться за час, що нас цікавить. TAM (Total Addressable Market) — загальний обсяг ринку, де можна продати наші послуги. Показник включає всіх потенційних клієнтів, зокрема тих, хто вже купує у наших конкурентів або навіть не купує товари-аналоги. SAM (Served/Serviceable Available Market) – доступний обсяг ринку, частка від TAM. SAM показує скільки грошей вже витрачається на рішення, схожі на наше. SAM – це ринок прямих конкурентів та аналогів. SOM (Serviceable & Obtainable Market) - реально досяжний обсяг ринку, частка від SAM. Це обсяг продажу, який компанія може отримати за допомогою доступних їй інструментів.

Далі визначаємо потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформуємо орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 5.6).

Таблиця 5.6.

Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
--------------------------	--	---	-----------------------------

Позитивна зміна стану планети, зокрема екологічного	Підприємці, що прагнуть екологічно модернізувати свій бізнес	Обізнані та зацікавлені у нинішніх тенденціях, соціально відповідальні	Зосередженість екологічних послуг в одному місці
---	--	--	--

Тож, послугами «Еко-Френдлі» могли б користуватися малі підприємці, середній бізнес, а також великі компанії. Так як останнім часом «мода» на екологічність почала зростати, а найбільш прогресивною ланкою суспільства є люди 25-44 років, то саме вони і можуть бути потенційними клієнтами «Еко-Френдлі».

При застосуванні даної технології існують певні загрози, що можуть завадити входу та процвітанню стартапа «Еко-Френдлі». Деякі з них пов'язані між собою, що можна побачити з таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Ворожі дії з боку росії	Загроза знищення майна, відсутність електроенергії	Переведення офісних робітників на дистанційний режим, уповільнення надання послуг (найбільш позитивний варіант)
2.	Високі темпи інфляції	Подорожчання покупок	Більші витрати, закупки у закордонних компаній (веде до сповільнення національного економічного росту)
3.	Зміни в потребах споживачів	Пов'язано з п.1, пріоритет споживачів приходить на життєво необхідні витрати	Зменшення прибутку
4.	Виникнення нових конкурентів	Розділення попиту споживачів між більшою кількістю постачальників послуг	Зменшення прибутку
5.	Технологічні прориви в інших країнах	Неможливість виходу на міжнародний ринок	Зменшення прибутку та факторів впливу

Сталість та позитивність екологічності ведення бізнесу має свої плоди в довготривалій перспективі. Як бачимо з таблиці 5.7, всі загрозові фактори

випливають або посилюються, коли діє перший фактор, а саме військові дії на території країни, спричинені агресивною політикою країни-сусідки. В такій ситуації потенційні споживачі витрачаються на нагальні потреби короткої перспективи, що призводить до зменшення попиту на послуги «Еко-Френдлі».

З іншого боку існують і певні можливості, тобто чинники, що навпаки можуть посприяти розвитку «Еко-Френдлі» (таблиця 5.8).

Таблиця 5.8.

Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Доступність інвестицій та кредитів	Вкладення іноземних інвесторів	Більш впевнений старт та подальше існування бізнесу
2.	Швидке зростання ринку	Збільшення попиту	Збільшення прибутку
3.	Обґрунтоване законодавство	Реформування екологічної сфери в рамках євроінтеграції	Вихід на міжнародний ринок через однакову стандартизацію
4.	Вертикальна інтеграція	Контроль багатьох ланок холдингу	Більш чітка та визначена стратегія ведення бізнесу
5.	Розвиток економіки країни	Більше потенційних споживачів звертають увагу на екологічну сферу	Здатність витрачатися на рекламу і т.п.

Тож, завдяки цим факторам ідея «Еко-Френдлі» зможе гарно стартувати та розвинутися. Через швидке зростання ринку та євроінтеграцію бізнес зможе розширитися. Використовуючи бізнес-модель об'єднання та втілення вертикальної інтеграції в бізнес, стартапер може вивести ідею на масштаби впізнаваних бренд-гігантів за рахунок чіткої, визначеної стратегії ведення бізнесу.

Далі визначимо основні риси конкуренції (таблиця 5.9).

Таблиця 5.9.

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

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

		конкурентоспроможною)
Тип конкуренції: чиста	Ціна контролюється всім ринком	Відсутність бар'єрів для входу
Рівень конкурентної боротьби: національний	Споживач обирає з-поміж компаній однієї країни	Нейтральний
Міжгалузева конкуренція	Компанії задовольняють різні види послуг, спеціалізуються на виконанні різних послуг екологічної сфери	Можливість надання всіх екологічних послуг однією компанією
Товарно-родова конкуренція	Конкуренція на рівні технології задоволення потреб	Можливість диференціації послуги щодо рівня забезпеченості потенційного споживача
Характер конкурентної переваги: нецінова	Споживач в першу чергу звертає увагу на професіоналізм фахівців та наявність новітніх технологій	Необхідність мати вартісне та надійне обладнання
Не марочна	В даній сфері немає брендів, які у всіх «на слуху»	Можливість зайняти першість

Нині ринок з надання екологічних послуг диференційований, тобто одні компанії займаються роботами, пов'язаними з отриманням дозволів на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, спеціальним водокористуванням, інші ж спеціалізуються на послугах по родючості ґрунтів, розробці стратегій модернізації підприємств і т. д. Тому цей ринок навіть потребує сильних гравців.

Враховуючи характеристики ідеї проєкту (табл. 5.2) та фактори маркетингового середовища (табл. 5.7-5.8) визначимо та обґрунтуємо фактори конкурентоспроможності (табл. 5.10).

Таблиця 5.10.

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проєктів значущим)
1	Кількість послуг, що надаються	Немає компаній, які б займалися всіма видами екологічних послуг
2	Орієнтованість на молодих підприємців	Сприяє популяризації послуг
3	Інтеграція новітніх технологій	Надання найбільш якісних послуг

З таблиці 5.10 бачимо, що фактори конкурентоспроможності суттєві та мають великий позитивний внесок. Основною перевагою та головним досягненням є зосередженість послуг, їх якісне виконання за рахунок вкладення ресурсів у дослідження нових методів аналізу та модернізації екологічної сфери. Орієнтованість на прогресивну, соціально відповідальну ланку суспільства сприяє популяризації самого терміну «еко» та таких послуг відповідно.

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проєкту є складання SWOT-аналізу, представленого в таблиці 5.11.

Таблиця 5.11.

SWOT- аналіз стартап проєкту

Сильні сторони: Диференціація послуг Система інформації та реклами Масштаби	Слабкі сторони: Розмір капіталовкладень
Можливості: 1. Вкладення іноземних інвесторів. 2. Можливість зайняти першість. 3. Розширення ринку за рахунок іноземних замовників.	Загрози: 1. Різка зміна курсу гривні може привести до зменшення попиту, особливо з боку малих фірм. 2. Політичні та економічні ризики ведення бізнесу. 3. Зменшення продажів через несвоєчасне виконання замовлень.

Це матриця аналізу сильних (Strenght) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities). Ідея «Еко-Френдлі» має життєво необхідні сильні сторони, проте також необхідний великий розмір капіталовкладень. Загрози існують через нестабільне положення в країні, проте зацікавленість розвинених країн в Україні дає необхідні можливості для розвитку.

5.4 Розроблення ринкової та маркетингової програми стратегії проекту

Для роботи в обраному сегменті ринку необхідно сформулювати базову стратегію розвитку (таблиця 5.12).

Таблиця 5.12.

Визначення базової стратегії розвитку

Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
Підсилення сильних сторін стартапу за рахунок ринкових можливостей	Охоплення всіх видів екологічних послуг	Повна модернізація, використовуючи послуги однієї компанії	Стратегія лідерства по витратах

В ході конкурентної боротьби з використанням цієї стратегії з ринку вимушені будуть піти фірми, менш ефективні з точки зору величини і структури витрат, нездібні до проведення технологічних новацій, спрямованих на зниження витрат.

Наступним кроком є вибір стратегії конкурентної поведінки (табл. 5.13).

Таблиця 5.13.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

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*
Ні	Пріоритет на нових	Орієнтованість на новітні технології з використанням існуючих	Стратегія лідера

Стратегія лідера припускає три підстратегії, одна з яких є стратегією розширення первинного попиту. Недоцільно розмінюватися на боротьбу з невеликими конкурентами, можна отримати велику економічну віддачу від розширення первинного рівня попиту. В цьому випадку компанія займається

реалізацією заходів по формуванню попиту, також пропаганду нових напрямів застосувань існуючих товарів, виявлень нових груп споживачів.

Результатом даного підрозділу є система рішень щодо ринкової поведінки компанії, вона визначає в якому напрямі буде працювати компанія на ринку.

Розробимо маркетингову програму – трирівневу модель товару: уточнимо ідею послуги, її фізичні складові, особливості процесу її надання (табл. 5.14).

Таблиця 5.14.

Опис трьох рівнів моделі послуги

Рівні послуги	Сутність та складові		
I. Послуга за задумом	Попередня оцінка екологічного стану підприємства, розробка плану модернізації, втілення задуму		
II. Послуга у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Група показників
	1.Вартість обслуговування (середньоринкова)	М	Економічна
	2. Оптимізація витрат коштів та часу	М та Нм	Технологічна
	3. Цілісність пропозиції	Нм	Естетична
	4. Знижки для постійних клієнтів	М	Економічна
	Якість: стандартизація відповідно до законодавства України		
	Марка: послуги компанії «Еко-Френдлі»		
III. Послуга із підкріпленням	У разі необхідності наводиться інформація про сервісне обслуговування продукту, додаткові послуги. Розкриваються вимоги до контролю якості, до підготовки користувачів, до гарантійного та післягарантійного обслуговування		

Пропонується екологічна модернізація бізнесів із середньою вартістю по ринку в залежності від масштабу робіт. Оптимізація витрат коштів та часу забезпечується шляхом налагоджених каналів з партнерами, також завдяки цьому забезпечується і цілісність пропозиції. Можливі знижки для постійних клієнтів, а також при виконанні комплексних та масштабних проєктів.

Далі визначимо оптимальну систему збуту послуг (табл. 5.15).

Таблиця 5.15.

Формування системи збуту

Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збутооу, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
Зацікавленість в зменшенні витрат на модернізацію	Консультація з поясненнями про важливість екологічності ведення бізнесу та можливість використання цього в маркетингових цілях	Канал нульового рівня	Інтернет ресурси

Робота з малими та середніми бізнесами буде забезпечуватися за допомогою інтернет ресурсів. Також, можлива співпраця з великими підприємствами, яким вкрай необхідна модернізація відповідно до нещодавно прийнятих постанов, так як екологічні стандарти постійно вдосконалюються.

В таблиці 5.16 представлений характер позиціонування компанії, концепція для популяризації.

Таблиця 5.16.

Концепція маркетингових комунікацій

Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
Зацікавленість в отриманні компетентних послуг, що забезпечать відповідність законодавчим нормам та спонукатиме популяризації цієї компанії	Інтернет ресурси та відгуки модернізованих компаній, спеціалізовані виставки	Спонукати розвитку та популяризації компанії, модернізуючи виробництво згідно з нормами законодавства	Інформування про важливість ведення екологічного бізнесу та соціальну відповідальність	Ведення бізнесу в тандемі з планетою, а не використовуючи її

Результатом є ринкова програма, що включає в себе концепції товару, збуту, просування та попередній аналіз можливостей ціноутворення,

спирається на цінності та потреби потенційних клієнтів, стан та динаміку ринкового середовища, в межах якого буде впроваджено проєкт.

Далі визначимо концепції позиціонування для послуг «Еко-Френдлі». Кожний параметр оцінимо за 3-х бальною шкалою (табл. 5.17). Концепції, які набрали в результаті оцінки найбільшу кількість балів будуть найефективнішими стратегіями позиціонування.

Таблиця 5.17

Оцінювання концепцій позиціонування «Еко-Френдлі»

Концепція позиціонування	Довіра	Однозначність	Унікальність	Запам'ятовуваність	Підкреслені властивості продукту	Відповідає потребам цільової аудиторії	Сума балів
Нова суб-категорія	2	3	3	3	2	2	15
Лідерство в вирішенні проблеми	3	3	0	3	1	2	12
Створення протилежного способу	0	0	3	3	3	0	9
Протиставлення конкуренту	2	2	2	3	3	2	15
Відмінні характеристики	1	1	3	2	3	2	12
Використання прихованого попиту	2	1	3	2	3	2	15

За даними таблиці 5.17 вибрано три концепції для маркетингового позиціонування послуг «Еко-Френдлі». Перша – те, що сукупність послуг «Еко-Френдлі» по своїй суті є новою суб-категорією на цьому ринку, так як ніхто до цього не об'єднував всі види екологічних послуг. По-друге, за рахунок цілісності пропозиції можна робити ставку на протиставлення і перевагу над конкурентами. По-третє, використання прихованого попиту.

5.5 Створення команди проєкту

Створення команди стартап-проєкту є вкрай важливим завданням. Доцільність чи недоцільність використання деяких порад із гідів по створенню команди з'ясовано в таблиці 5.18.

Таблиця 5.18

Гід зі створення команди стартап-проєкту

Поради	Доцільність / недоцільність використання	Коментар з обґрунтуванням
Порада 1. Вибір способу організації роботи команди	Власна команда/аутсорсинг	В команді має бути декілька учасників, які точно знатимуть головну ціль проєкту, проте в деяких випадках краще залучити більш обізнаного фахівця відповідної галузі
Порада 2. Пошук тімліда	Доцільно	Це необхідно для того, щоб при розробці продукту не втратилась головна ідея проєкту (щоб він маневрував командою в потрібному напрямку)
Порада 3. Реєстрація компанії	Доцільно	Це необхідно для ведення законного бізнесу та в подальшому виходу на закордонний ринок
Порада 4. Пошук розробників	Доцільно	Окрім розміщення вакансій на сайтах для пошуку роботи, слід відвідувати різного роду виставки і знайомитися з людьми, які потенційно стануть частиною команди
Порада 5. Пошук команди	Доцільно	
Порада 6. Творча атмосфера в команді	Доцільно	Для взаємообміну ідеями та інформацією всередині команди

Загалом, всі шість порад варто прийняти до уваги. Одним з перших кроків у намаганні застосувати їх в житті може стати відвідування

тематичних або спеціалізованих виставок, де можна познайомитися з людьми з такими ж або схожими інтересами. Також, немаловажливим є дотримання і виконання всіх дій відповідно до законодавства. Для пошуку потенційної команди можна використовувати оголошення на сайтах сервісів по пошуку роботи і т.п..

Тепер сформуємо склад команди та завдання її учасників на кожному етапі розвитку стартапу, додаючи учасників на нових етапах реалізації (табл. 5.19).

Таблиця 5.19

Моделювання команди відповідно до етапів розвитку стартапу

Стадія стартапу	Завдання учасників	Учасники команди	Освіта	Досвід роботи	Спеціалізовані знання	Витрати, тис. грн
Pre-seed	Згенерувати ідею продукту, на основі комп'ютерного моделювання сформувати модель прототипу	Стартапер	Вища технічна	У стартапуванні - відсутній, інженераконструктора - 1 рік	Інженерні	10
Seed	Проаналізувати ринок, ідентифікувати і вивчити бажання клієнта	Бізнес-аналітик	Вища економічна або математична	Є досвід у стартапуванні, бізнес-аналітика – 1 рік	Економічні	35
Запуск	Сформувати ТЗ, пропозицію, розробити алгоритми вирішень найбільш затребуваних екологічних питань	Розробники (3)	Вища екологічна	Без досвіду	Екологічні	60
Minimum viable product	Провести «юзабіліті-тестинг»	Тестувальник	Пробна компанія (можливо знайомих), яка зацікавилась послугами			30
Product-market fit& product-	Знайти вузьку нішу на ринку; З'ясувати, як говорити про	Клієнт-менеджер	Вища торговельно-економічна	На подібних посадах – від 2 років	Торгівельно-економічні,	30

channel fit	товар, щоб клієнти зрозуміли		на		психологічні	
Долина смерті	Накопичити ресурси до запуску продукту, інтенсивно шукати бізнес-ангелів,	Інвестори				200
Запуск продукту	Посилено просувати послуги, удосконалювати і продукт і бренд компанії	Маркетолог	Вища освіта маркетолога	На подібних посадах – від 2 років	Маркетологічні	30
Зростання та розширення	Вирішувати юридичні питання	Юрист	Вища юридична	На подібних посадах – від 3 років	Юридичні	35
Ведення бізнесу	Розширити штат, офіс, шукати можливості відкриття філії за кордоном	Бухгалтер	Вища економічна	На подібних посадах – від 2 років	Фінансові	25

На передпосівному етапі стартапер генерує свою новітню ідею, створює її образ, формує модель прототипу. Посівний етап передбачає аналіз ринку та формування портрету середньостатистичного споживача. Для цього можна скористатися послугами бізнес-аналітика з вищою математичною чи економічною освітою та бажано досвідом у стартапуванні. На стадії запуску проєкту необхідно залучити спеціалістів з екологічної сфери. Тут необхідно звертати увагу не так на досвід, як на ентузіазм та захопленість потенційних членів команди ідеєю екологічного спрямування.

Перша компанія, яка зацікавилась послугами «Еко-Френдлі», може «протестувати» їх. Відгуки цієї компанії допоможуть клієнт-менеджеру зрозуміти особливості роботи із споживачами екологічної сфери, вдосконалити алгоритми роботи з клієнтами.

Маючи деякі досягнення в розвитку стартапу, саме час зайнятися пошуком бізнес-янголів. До презентації своєї ідеї перед потенційними інвесторами слід пильно готуватися.

На етапі запуску продукту для якнайбільшого розголосу та правильної подачі концепції послуг необхідно залучити досвідченого маркетолога. Також, продовжується удосконалення продукту та, важливо, бренду компанії.

Зі зростанням компанія починає потребувати людину на посаду юриста з досвідом від 3 років. При веденні бізнесу також необхідно мати бухгалтерський відділ для вирішення бюрократичних питань.

В таблиці 5.20 представлені розподілені частки між засновниками стартапу, визначені методом Ф. Демлера, професора підприємництва в бізнес-школі при Університеті Карнегі-Меллон [61; 62].

Таблиця 5.20

Розподіл часток між засновниками за методом Ф. Демлера

Фактор	Стартапер	Розробники	Бізнес-аналітик	Клієнт-менеджер	Маркетолог	Юрист	Бухгалтер	Всього
Участь у розробленні ідеї	10	9	0	0	7	0	0	26
Участь у підготовці бізнесплану	8	5	10	7	7	0	0	37
Компетентність учасника	6	10	10	7	7	10	10	60
Залученість і ризики учасника	10	6	8	5	5	8	5	47
Обов'язки та відповідальність учасника	10	10	8	6	5	10	10	59

Разом	44	40	36	25	31	28	25	229
Відсотки	19	17	16	11	14	12	11	100

Цінність самої ідеї стартапу безперечна, пророблена робота з моделювання прототипу проєкту, підготовці бізнес-плану та ризики стартапера оцінюються в 19%. Завзятість розробників, їх відповідальність за якість надання екологічних послуг оцінюються в 17%. Бізнес-аналітик виконує важливу роль, яка потребує компетентності та відповідальності, що приносить йому 16% від прибутку. Клієнт-менеджеру дістається доля в 11%. Робота маркетолога потребує максимальної залученості та розумінні самої концепції, що оцінюється в 14%. Юристу дістається 12%, бухгалтеру – 11%.

5.6 Інформаційна карта «Еко-Френдлі»

Підводячи підсумки аналізу розробленої ідеї стартап-проєкту, можемо сформулювати наглядну інформаційну карту (табл. 5.21).

Таблиця 5.21.

Інформаційна карта «Еко-Френдлі»

Назва блоку	Характеристика
1	2
Загальна характеристика стартап-проєкту	
Назва стартап-проєкту	Еко-френдлі
Проблематика, яку вирішує стартап-проєкт	Екологічний стан планети
Головні цілі та завдання проєкту	Допомога в правильній та екологічній бізнес-діяльності - корпоративній соціальній відповідальності
Головні цільові групи, на які спрямований проєкт	Компанії, які своєю діяльністю приносять шкоду навколишньому середовищу і хочуть це виправити (B2B)
Автори та команда стартап-проєкту	

Автори стартап-проєкту	Марія Григорчук
Команда стартап-проєкту	Візіонер - оформлення цінності ідеї та її просування в маси; генеральний директор – підбір команди, спілкування з інвесторами, відстеження основних показників успіху; фахівець із здійснення екологічної модернізації; комерційний директор – відповідальність за продажі послуг; бухгалтер; діджитал експерт – сайт і т.п.
Опис продукту стартап-проєкту	
Назва та коротка характеристика мінімального життєздатного продукту стартапу (MVP)	Еко-френдлі тест; зібрані знання по усуненню найбільш розповсюджених екологічних проблем, з якими стикаються компанії
Сфера застосування та функціональне призначення продукту	Сфери, де наноситься шкода навколишньому середовищу; усунення цієї проблеми
Опис унікальних властивостей продукту стартапу	Супровід компанії, яка зацікавлена в послугах екологічної модернізації, від «а» до «я», вирішення будь-яких екологічних завдань

Стадія розробки продукту стартапу	Ідея; подальший її розвиток більше, ніж можливий
Технічні характеристики	Послуга
Супровід продукту	У разі необхідності наводиться інформація про сервісне обслуговування продукту, додаткові послуги. Розкриваються вимоги до контролю якості, до підготовки користувачів, до гарантійного та післягарантійного обслуговування
Забезпечення стартап-проєкту	
Необхідні ресурси	Фінансові, інтелектуальні (компанії-помічники для співпраці)
Потреба в інвестиціях	500 000 грн

Інтелектуальна власність	Немає, адже це не про прибуток, а про просування ідеї; і чим більше буде прибічників і наслідувачів – тим краще для всього людства і планети
Результати стартап-проєкту	
Термін реалізації стартап-проєкту	5 червня 2022 р. – 5 червня 2023р. (5 червня – всесвітній день охорони довкілля)
Плановані кількісні показники стартап-проєкту	Принаймні 5 модернізованих компаній
Якісні показники стартап-проєкту	Компанія буде чітко сформована (учасники та компанії-помічники)
Загальні очікувані результати	Поліпшення екологічного стану планети та, можливо, знаходження інших, досі ще невідомих, рішень

Висновки до розділу 5

Модернізація бізнесів, виробництв, підприємств є важливою справою нашого покоління для забезпечення сталості і контрольованості стану нашої планети, що призведе до зниження тиску на наступні покоління з приводу занепокоєння навколишнім довкіллям, і вони зможуть займатися іншими сферами для розвитку людства.

Ідеєю для стартапу стало створення проєкту «Еко-Френдлі», що забезпечить зручність надання послуг по екологічній модернізації компаній шляхом зосередження цих послуг, комплексного вирішення технічних завдань.

Було визначено основні напрямки застосування ідеї та зазначено можливі базові потенційні ринки. Цей проєкт допоможе приблизити реалії життя до більш чистих та соціально відповідальних. Проте проєкт потребує великих капіталовкладень на старті через його масштабність, що є слабкою стороною ідеї. Найбільш ефективною і вигідною реалізацією може стати технологія бізнес-об'єднання, адже це позбавляє від конкурентів.

Встановлено, що екологічна модернізація стає все більш популярною в нашій та інших європейських країнах. Це означає, що ринок потребує нових гравців через швидке зростання попиту. Потенційними споживачами послуг «Еко-Френдлі» можуть стати прогресивні та соціально відповідальні підприємці.

Загрозою для ефективного ведення бізнесу є нестабільна політично-економічна ситуація в країні, проте також спостерігається зацікавленість іноземців в Україні як в привабливому майданчику для інвестицій.

Основною перевагою «Еко-Френдлі» є зосередженість послуг та їх якісне виконання. Пропонується екологічна модернізація бізнесів із середньою вартістю по ринку в залежності від масштабу робіт. Робота буде забезпечуватися за допомогою інтернет ресурсів. Маркетингова програма зможе популяризувати важливість екології в суспільстві.

Висновки

Здійснено аналітичний огляд особливостей оптичних сенсорів, особливу увагу приділено сенсорам на поверхневих хвилях. Було визначено, що товщина металевої плівки, яка застосовується для збудження ППР, впливає на оптичні характеристики сенсора, що вносить свій вклад у невизначеність вимірювання. Приведено технологію виготовлення металевих нанорозмірних плівок та вивчено основні методи визначення їх товщин.

Другий розділ присвячений теоретичному чисельному моделюванню спектральних та резонансних характеристик сенсора на ППР. Було визначено, що найбільш оптимальним джерелом випромінювання для розроблюваного приладу може бути джерело з довжиною хвилі 532 нм. Доповнено наукові дані щодо важливості врахування впливу товщини металевого шару на форму резонансної характеристики сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу та спектральні характеристики, що дозволило встановити залежність між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання нанорозмірних шарів та обрати оптимальну довжину хвилі випромінювання.

В третьому розділі проведено експериментальне дослідження фотометричним методом спектрів пропускання, виміряні характеристики відбиття золотих плівок різної товщини методом ППР та встановлено узгодженість з теоретичними розрахунками. Встановлено емпіричну залежність $d=1100,7712 \cdot T^{-0,3328}$ з високим ступенем кореляції ($r=-0,943$) між товщиною та відповідними коефіцієнтами пропускання золотих плівок для $\lambda=532$ нм.

Дані дослідження показали перспективність використання монохроматичного фотометричного методу для визначення товщини плазмон-носійних нанорозмірних шарів, нанесених на прозору діелектричну підкладку ППР-сенсорів.

Четвертий розділ присвячений розробленню макетного зразка приладу. Відповідно до технічних вимог визначено основні функціональні блоки та підібрано елементну базу приладу. Була розроблена плата інструментального підсилювача, перетворювача полярності, стабілізатора струму лазера. Цю плату разом з індикаторною та Arduino nano поміщено у корпус. Для визначення оптимального струму лазера, напруги зміщення та коефіцієнту підсилення інструментального підсилювача була виміряна вольт-амперна характеристика обраного лазера, а також визначено температурний дрейф фото струму обраного фотодіоду при відсутності досліджуваної металевої плівки між ними. Проведено розрахунки споживаної потужності та похибок вимірювання. Визначено, що абсолютна похибка товщини нанорозмірної плівки золота становитиме $\pm 8\text{\AA}$.

Отримано експериментальні значення коефіцієнта пропускання для досліджуваних зразків виміряного створеним макетним зразком, а також відповідні товщини золотих плівок чутливих елементів. Діапазон вимірювання макетного зразка становив 30...65 нм. Експериментально встановлено при вимірюванні товщини створеним макетним зразком у порівнянні з результатами вимірювання на спектрофотометрі та рефрактометрі поверхневого плазмонного резонансу, що похибка вимірювання не перевищує 5%, що відповідає відхиленню абсолютного значення товщини для найтоншої плівки золота $\pm 2,5\text{ нм}$.

В розділі стартап-проєкту було запропоновано бізнес-ідею по екологізації підприємств. Визначено можливості та загрози входження проєкту на ринок, побудовано маркетингову стратегію та створено модель потенційної команди стартапу.

Список використаних джерел

1. Войтович І. Д. Плазмонний резонанс. Досягнення і перспективи / І. Д. Войтович, І. О. Яворський, Б. О. Грабовський // Науково-технічна інформація. - 2014. - № 2. - С. 37-46. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/NTI_2014_2_8.
2. Haugland R.P. Handbook of Fluorescent Probes and Research Products // 6th Edition, Molecular Probes, Inc. — Eugen: OR, 1998. — 676p.
3. Vorndran C., Minta A., Ponie M. New fluorescent calcium indicators designed for cytosolic retention or measuring calcium near membranes // Biophys. J. — 1995. — Vol. 69. — P. 2112—2124.
4. Cheng P (2006). "The Contrast Formation in Optical Microscopy". In Pawley JB (ed.). Handbook Of Biological Confocal Microscopy (3rd ed.). New York, NY: Springer. pp. 162–206.
5. Helms V (2008). "Fluorescence Resonance Energy Transfer". Principles of Computational Cell Biology. Weinheim: Wiley-VCH. p. 202.
6. Harris DC (2010). "Applications of Spectrophotometry". Quantitative Chemical Analysis (8th ed.). New York: W. H. Freeman and Co. pp. 419–44.
7. Schneckenburger, Herbert (2019-11-27). "Förster resonance energy transfer—what can we learn and how can we use it?". Methods and Applications in Fluorescence. 8 (1): 013001.
8. Matsubara K, Kawata S, Minami S (1988) Optical Chemical Sensor Based on Surface Plasmon Measurement, Applied Optics 27: 1160–1163.
9. Gridina N., Dorozinsky G., Khristosenko R., Maslov V., Samoylov A., Ushenin Yu., Shirshov Yu. (2013) Surface plasmon resonance biosensor // Sensors & Transducers Journal 149(2): 60-68.
10. Xu H., Kall M. (2003) Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors, Sensors and Actuators 87 (2): 244-249.

11. Rella R., Siciliano P., Quaranta F., Primo T., Valli L., et al. (2000) Gas Sensing Measurements and Analysis of the Optical Properties of Poly [3-(butylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films, *Sensors and Actuators B* 68: 203-209.
12. Canovi M., Lucchetti J., Stravalaci M., Re F., Moscatelli D., Bigini P., Salmona M., Gobbi M. (2012) Applications of surface plasmon resonance (SPR) for the characterization of nanoparticles developed for biomedical purposes, *Sensors* 12: 16420-16432.
13. Kang Y.B., Mallikarjuna P.R., Fabian D.A., Gorojana A., Lim C.L., Tan E.L. (2013) Bioactive molecules: current trends in discovery, synthesis, delivery and testing, *Int J Pharm* 461: 32-46.
14. Falsone A., Wabitsch V., Geretti E., Potzinger H., Gerlza T., Robinson J., Adage T., Teixeira M.M., Kungl A.J. (2013) Designing CXCL8-based decoy proteins with strong anti-inflammatory activity in vivo, *Bioscience Reports* 33: 743-754.
15. Chang Yi-Pin, Chu Yen-Ho (2014) Mixture-Based Combinatorial Libraries from Small Individual Peptide Libraries: A Case Study on α 1-Antitrypsin Deficiency, *Molecules* 19: 6330-6348.
16. Roach P., McGarvey D. J., Lees M. R., Hoskins C. (2013) Remotely Triggered Scaffolds for Controlled Release of Pharmaceuticals, *International Journal of Molecular Sciences* 14: 8585-8602.
17. Ktari T., Baccar H., Mejri M. B., and Abdelghani A. (2012) Calibration of Surface Plasmon Resonance Imager for Biochemical Detection, *International Journal of Electrochemistry* 2012: 1-5.
18. Kylväjä R., Kankainen M., Holm L., Westerlund-Wikström B. (2011) Adhesive polypeptides of *Staphylococcus aureus* identified using a novel secretion library technique in *Escherichia coli*, *BMC Microbiology* 11: 117-130.
19. Mocan L., Ilie I., Matea C., Tabaran F., Kalman E., Iancu C., Mocan T. (2014) Surface plasmon resonance-induced photoactivation of gold

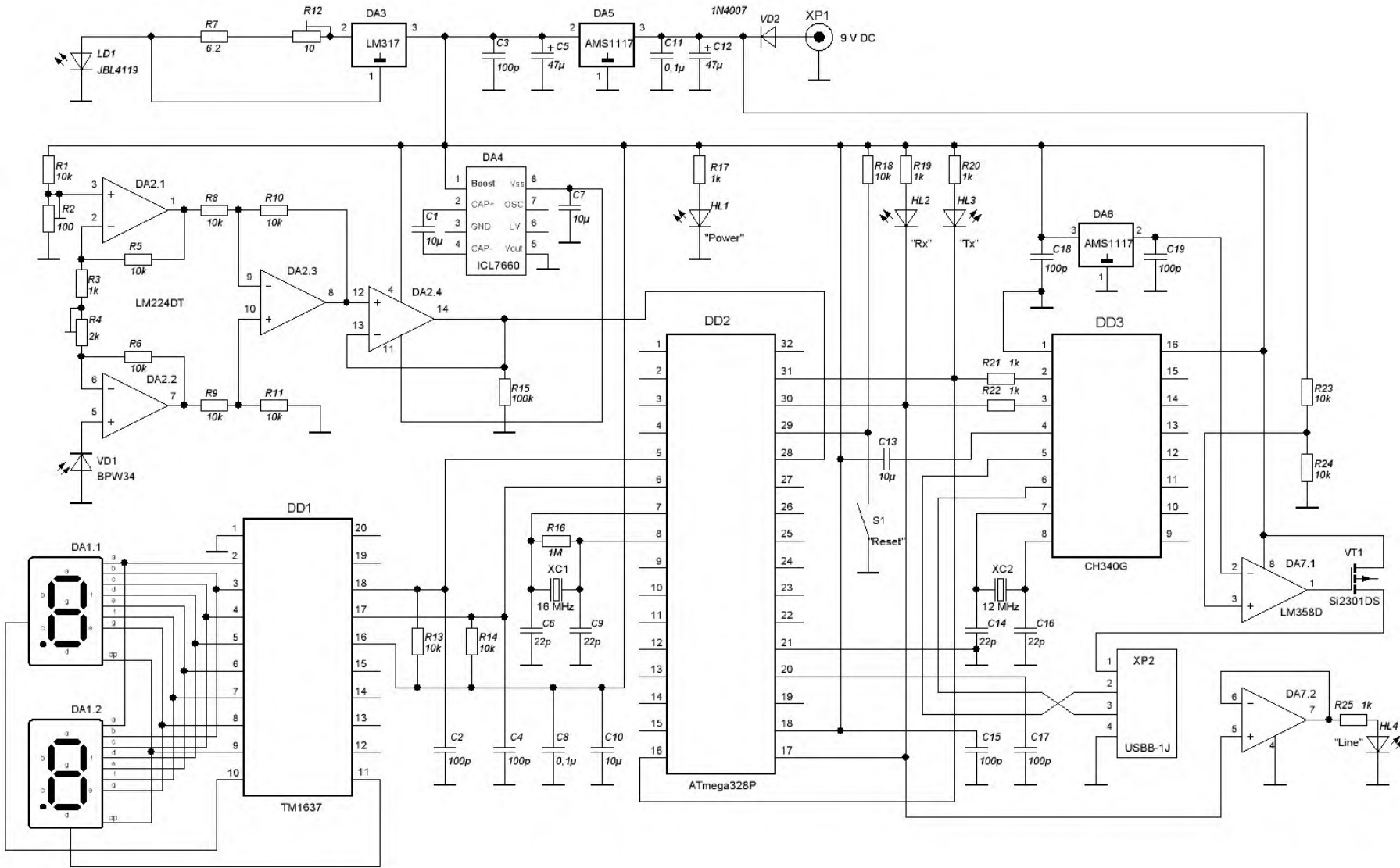
- nanoparticles as bactericidal agents against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *International Journal of Nanomedicine* 9: 1453–1461.
20. Mariani, S., Minunni, M. (2014) Surface plasmon resonance applications in clinical analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **406**, 2303–2323.
 21. Shalabney, A., Abdulhalim, I. (2011) Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors, *Lasers and Photonics Reviews*, **5**, 571–606.
 22. Situ, C., Buijs, J., Mooney, M.H., Elliott, C.T. (2010) Advances in surface plasmon resonance biosensor technology towards high-throughput, food-safety analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, **29**, 1305–1315.
 23. Yuk, J., Hong, D.-G., Jung, J.-W., Jung, S.-H., Kim, H.-S., Han, J.-A., Kim, Y.-M., Ha, K.-S. (2006) Sensitivity enhancement of spectral surface plasmon resonance biosensors for the analysis of protein arrays, *European Biophysics Journal*, **35**, 469–476.
 24. Biacore Sensor Surface Handbook. (2005) Uppsala: GE Healthcare BioSciences AB, 100 p.
 25. Schasfoort R.B.M., Tudos A.J. (eds.). (2008) *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 403 p.
 26. Oates, T.W.H., Wormeester, H., Arwin, H. (2011) Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry, *Progress in Surface Science*, **86**, 328–376.
 27. Lakowicz, J.R. (2006) Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence, *Plasmonics*, **1**, 5–33.
 28. Li, M., Cushing, S.K., Wu, N. (2015) Plasmon-enhanced optical sensors: a review, *Analyst*, **140**, 386–406.
 29. De Mol N.J., Fischer M.J.E. (eds.). (2010) *Surface Plasmon Resonance. Methods and Protocols*. N.
 30. Zhang S., Pei Y., Liu L. Dielectric function of polycrystalline gold films: Effects of grain boundary and temperature // *J. Appl. Phys.* – 2018. – Vol. 124, – P. 165301.

31. Chen K.-P., Drachev V. P., Borneman J. D., Kildishev A. V., Shalaev V. M. Drude relaxation rate in gained gold nanoantennas // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10, – P. 916–922.
32. Н. Qian, Y. Xiao, D. Lepage, L. Chen і Z. Liu, «Квантова електростатична модель оптичних властивостей нанорозмірних плівок золота», Nanophotonics 4 (1), 413–418 (2015).
33. XD Li, TP Chen, Y. Liu та KC Leong, «Еволюція локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та ефекту утримання електронів із товщиною плівки в ультратонких плівках Au», J. Nanopart. рез. 17 (2), 67 (2015).
34. Beach R. T., Christy R. W. (1977) Electron-electron scattering in the intraband optical conductivity of Cu, Ag, and Au, Phys. Rev. B 16: 5277–5284.
35. Chiang H. P., Leung P. T., Tse W. S. (1997) Optical properties of composite materials at high temperatures, Solid State Commun. 101: 45–50.
36. Lide D.R. (1999) CRC Handbook of Chemistry and Physics, (CRC Press, Cleveland).
37. Palik E.D, Ghosh G. (1998) Handbook of optical constants of solids. Academic (San Diego) 259 p.
38. Ward L. (1994) The Optical Constants of Bulk Materials and Thin Films, (IOP Pub, Bristol).
39. Herminghaus S., Leiderer P. (1990) Surface plasmon enhanced transient thermo reflectance, Appl. Phys. A 51: 350–353.
40. Dorozinsky G., Dunaevsky V., Maslov V. (2013) Thermal-vision method of investigations and control of device based on surface plasmon resonance, Universal Journal of Control and Automation 2: 34-39.
41. Khrystosenko R.V., Kostjuevich E.V., Ushenin Yu.V., Samoylov A.V. (2015) Improvement of performance characteristics of the converter based on plasmon resonance due to the optical part of sensory devices of the type

- “PLAZMON”, Optoelectronics and semiconductor technics, 50: 117-124.
(In Russian)
42. Dorozinsky G., Maslov V., Samoylov A., Ushenin Yu. (2013) Reducing measurement uncertainty of instruments based on the phenomenon of surface plasmon resonance, American Journal of Optics and Photonics 1(3): 17-22.
 43. Ushenin Yu.V., Maslov V.P., Turu T.A., Kachur N.V. (2016) Application of temperature sensors for improving the device based on the phenomenon of surface plasmon, Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 1: 33-40.
 44. Vojtovych Y. D., Korsunskyj S. H. (2011) Sensors based on plasmon resonance: principles, technologies, applications, Stal (Kyiv) 534 p. (In Russian)
 45. Ushenin Yu.V., Khristosenko R.V., Samoylov A.V., Gromovoi Yu.S., Kaganovich E.B., Manoilov E.G., Kravchenko S.O., Snopok B.A. (2012) Thin films of porous aluminum oxide obtained using pulsed laser deposition for surface plasmon-polariton sensor structures, Fizika i khimiya tverdogo tila 6: 259-264 (in Ukrainian).
 46. Chiu N.F., Tu N.F., Huang T.Y. (2014) Enhanced Sensitivity of Anti-Symmetrically Structured Surface Plasmon Resonance Sensors with Zinc Oxide Intermediate Layers, Sensors 14(1): 170-187.
 47. Занавескин М. Л. Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей// Диссертация кандидата физико-математических наук. Москва, 2008. 129 с.
 48. Андреев А.В. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 113–136.
 49. Петраков А.П., Голубев Е.А. // Поверхность. 2000. № 9. С. 15–16.
 50. Бушуев В.А., Петраков А.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 2. С. 355–364.
 51. Бушуев В.А., Петраков А.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 28–37.
 52. Ломов А.А., Бушуев В.А., Караванский В.А. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 915–920.

- 53.Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.И. М.: Наука, 1989. 151 с.
- 54.R. M. A. Azzam, and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publishing Company, 1977.
- 55.V. I. Chegel, "Experimental investigations and computer modelling of the photochemical processes in Ag-As₂S₃ structures using surface plasmon resonance spectroscopy", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 4, no. 4, pp. 301-306, 2001.
- 56.Г. В. Дорожинська, В. П. Маслов, та М. О. Маркін, Інформаційні, інтелектуальні та нанотехнології: лабораторний практикум. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019.
- 57.Optical constants and structural properties of thin gold films / D. I. YAKUBOVSKY et al. *OPTICS EXPRESS*. 2017.
- 58.Nonmodal Plasmonics: Controlling the Forced Optical Response of Nanostructures / G. Rosenblatt et al. *PHYSICAL REVIEW*. 2020.
- 59.R.M.A.Azzam, N.M.Bashara, Ellipsometry and polarized light, "Mir", М. 1981, P.387.
- 60.О. М. Васілевський, В. Ю. Кучерук і Є. Т. Володарський. Основи теорії невизначеності вимірювань, Вінниця: ВНТУ, 2015.
61. Распил стартапа. Калькулятор Деммлера. Хабрахабр. URL: <https://habrahabr.ru/company/poido/blog/106867>.
62. Demmler F. The founders' pie calculator. Carnegie Mellon University. URL: <http://www.andrew.cmu.edu/user/fd0n/35%20Founders%27%20Pie%20Calculator.htm>.

ДОДАТОК А. СХЕМА ЕЛЕКТРИЧНА ПРИНЦИПОВА



					ПІ12МП.22.01.00.000 ЕЗ						
Змін	Лист	№ докум.	Підпис	Дата	Прилад вимірювання товщини нанорозмірних плівок. Схема електрична принципова	Лист			Маса	Масштаб	
	Розроб.	Григорчук М.О.									
	Перевір.	Дорожинська Г.В.									
	Т. контр.					Лист			Листів		
	Реценз.	Протасов А.Г.									
	Н. контр.										
Затверд.											

ДОДАТОК А. СХЕМА ЕЛЕКТРИЧНА ПРИНЦИПОВА

Позначення	Назва	Кількість
Конденсатори		
C1,C7,C70,C13	C1206B106K250N2 SMD 10uF 10% 25V HITANO	4
C2-C4,C15,C17-C19	C1206N101J500NT SMD 100pF 5% 50V HITANO	7
C5,C12	TAJ476K016RNJ SMD 47uF 10% 16V AVX	2
C6,C9,C14,C16	C1206N220J500NT SMD 22pF 5% 50V HITANO	4
C8,C11	C1206B104K201N2 SMD 100nF 10% 200V HITANO	2
Мікросхеми		
DA1	HS220561K-16 Shenzhen Chuangxinda Electronics-Tech	1
DA2	LM224DT SO-14 SMD STMicroelectronics	1
DA3	LM317MDT TO-252 SMD STMicroelectronics	1
DA4	ICL7660S SOIC-8 SMD InterSil	1
DA5	AMS1117-5 SOT-223 SMD AdvancedMonolithicSystems	1
DA6	AMS1117-3,3 SOT-223 SMD AdvancedMonolithicSystems	1
DA7	LM358D SO-8 SMD STMicroelectronics	1
DD1	TM1637 TitanMicroElectronics	1
DD2	Atmega 328P-AU G32 SMD Microship Technology Inc.	1
DD3	CH340G SOP-16 SMD Seeed Technology Co.Ltd.	1
Світлодіоди		
HL1-HL4	KT-SMD0805-R 650 nm Kento Co.Ltd.	4
Лазери		
LD1	JBL4119 532nm 50mW	1
Резистори		
R1,R5,R6,R8-R11,R13	RC1206FR SMD 10 kOhm 1% 0,25W 200V HITANO	8
R14,R18,R23,R24	RC1206FR SMD 10 kOhm 1% 0,25W 200V HITANO	4
R2	KLS4-3296W-202 100 Ohm 5% 0,5W KLS	1
R3,R17,R19-R22,R25	RC1206FR SMD 1 kOhm 1% 0,25W 200V HITANO	7
R4	KLS4-3296W-202 2 kOhm 5% 0,5W KLS	1
R7	RC1206FR SMD 6,2 Ohm 5% 0,25W 200V HITANO	1
R12	VTR-A-3296W-100-R 10 Ohm 5% 0,5W VTRons	1
R15	RC1206FR SMD 100 kOhm 1% 0,25W 200V HITANO	1
R16	RC1206JR SMD 1 MOhm 5% 0,25W 200V HITANO	1
Кнопки		
S1	TS3611-2,5-180-B SMD KLS	1
Діоди		
VD1	BPW-34 Vishay Intertechnology	1
VD2	1N4007 SMD D0-214AC Toshiba Co.Ltd.	1
Транзистори		
VT1	SI2301DS SOT-23 Vishay Intertechnology	1
Кварцеві резонатори та роземи		
XC1	HC-49/S 16 MHz SMD Geyer Co.Ltd.	1
XC2	HC-49/S 12 MHz SMD Geyer Co.Ltd.	1
XS1	KLS1-DC-018-2,0 16V/2A KLS	1
XS2	USBB-1J KLS1-151-W KLS	1

ПІ12МП.22.01.00.000 ЕЗ

Змін	Лист	№ докум.	Підпис	Дата	Перелік елементів схеми електричної принципової	Лист	Маса	Масштаб
Розроб.	Григорчук М.О.							
Перевір.	Дорожинська Г.В.							
Т. контр.						Лист	Листів	
Реценз.	Протасов А.Г.							
Н. контр.								
Затверд.								

ДОДАТОК Б. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

```

#define CLK 2
#define DIO 3
#include <GyverTM1637.h>
GyverTM1637 disp(CLK, DIO);
uint32_t Now, clocktimer;
boolean flag;

#include <GyverFilters.h>
GMedian3<int> testFilter;    // вказуємо тип даних <>

#define PD 5
int val=0;
double trans=0;
double T=0;
double a=-0.3328;
double b=110.077;
double powered=0;
double d=0;

void setup()
{
  Serial.begin(9600); // put your setup code here, to run once:
  disp.clear();
  disp.brightness(1); // яркість, 0 - 7 (мінімум - максимум)
  disp.clear();
  disp.displayByte(_5, _3, _2, _empty);
  delay(500);
}

void loop()
{
  ints();
  bytes();
  val=analogRead(PD);
  val = testFilter.filtered(val);
  Serial.println(val);
  double val2 = val;

```

ДОДАТОК Б. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

```
trans=(val2/100)*100;
T = (1.4332*trans) - 79.907;
powered=pow(T,a);
d=powered*b;
if (d<30)
{
d=0;
T=100;
}
else
{
d=d;
T=T;
}
Serial.print(T);
Serial.print(',');
Serial.println(d);
delay(500);
}
void bytes()
{
disp.displayByte(0, _t);
delay(500);
disp.displayByte(0, _d);
delay(2000);
}
void ints()
{
int J = T;
disp.displayInt(J);
delay(500);
int D = d;
disp.displayInt(D);
delay(2000);
}
```

ДОДАТОК В. АКТ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Акт використання
результатів магістерської дисертаційної роботи Марії Григорчук
«Визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів»,
науковий керівник PhD Ганна Василівна Дорожинська

Відомо, що явище поверхневого плазмонного резонансу (ППР) широко використовується в сучасних інформаційно-вимірювальних технологіях в медицині, ветеринарії, екологічному моніторингу довкілля, харчовій промисловості та ін. Цей напрямок має тенденцію стрімкого розвитку, про що свідчить зростання кількості публікацій. Чутливим елементом в ППР-приладах є скляна підкладка з нанорозмірною металевою плівкою золота, товщина якої впливає, як на наявність резонансу, так і на метрологічні характеристики цих приладів в цілому. Визначення товщини металевої плівки є необхідною умовою для забезпечення високої чутливості ППР-приладів та отримання ними відтворюваних і достовірних результатів вимірювання. Тому обрана тема магістерської дисертаційної роботи Григорчук М., яка присвячена розробці методики швидкого та точного визначення товщини нанорозмірних металевих плівок золота різної товщини для чутливих елементів ППР-приладів і виготовленню макетного зразку приладу для реалізації цієї методики, є актуальною.

Наукова новизна роботи полягає у розвитку автором досліджень впливу товщини металевих плівок на їх спектри пропускання та форму характеристик відбиття ППР, що дозволило встановити залежність між товщиною d нанорозмірних плівок золота і відповідними коефіцієнтами пропускання T на оптимальній довжини хвилі 532 нм. За результатами чисельного моделювання, що було підтверджено експериментально, визначено емпіричну залежність $d=1100,7712 \cdot T^{-0,3328}$ з високим ступенем кореляції ($r = -0,943$). При цьому відносна похибка визначення товщини не перевищувала 3%.

Магістерська робота виконувалась на базі Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, з яким кафедра має багаторічний договір про наукову співпрацю. Отримані Григорчук М. наукові результати та розроблений в рамках роботи прилад є новими і важливими для проведення наукових досліджень явища ППР і вже використовуються і будуть надалі залучені в Інституті фізики напівпровідників. За результатами магістерської дисертації була написана стаття авторів Г.В. Дорожинська, М.О. Григорчук, Г.В. Дорожинський «Визначення товщини плазмон-носієвих шарів фотометричним методом», яку редакція збірника наукових праць «Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка» прийняла для публікації в цьому році в номері 57. Цей збірник є фаховим для спеціальності 152 – Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка, належить до категорії «Б» (наказ МОН України №886 від 02.07.2020).

На основі викладеного можна зробити висновок, що результати магістерської роботи Григорчук М. «Визначення товщини нанорозмірних металевих плівок оптичних сенсорів» є новими, важливими і використовуються в наукових дослідженнях Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Провідний науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
д.т.н., проф.



ЗАСВІДЧУЮ

Завідділу кадрів
Ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України

Маслов В.П. Маслов