

Г. В. ДОРОЖИНСЬКИЙ**ОЦІНКА ОСНОВНИХ ПОХИБОК ВИМІРЮВАННЯ ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ АНАЛІТУ ПРИЛАДОМ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ**

Встановлено, що основними джерелами похибок вимірювання показника заломлення приладом на основі поверхневого плазмонного резонансу є температурний режим його роботи, довжина хвилі лазера та топологія поверхні чутливого елементу. Основними напрямками зменшення величин похибок вимірювання є збільшення довжини хвилі лазера, зменшення шорсткості поверхні чутливого елементу та стабілізація температурних режимів роботи приладу. Результати досліджень можуть бути використані для вдосконалення існуючих та створення нових приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Ключові слова: показник заломлення, поверхневий плазмонний резонанс, похибки вимірювання, довжина хвилі випромінювання, шорсткість поверхні, температура.

Вступ. Оптичні вимірювання, які ґрунтуються на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР), широко використовуються для хімічного та біологічного аналізу, який базується на реєстрації адсорбції в газоподібних та рідких середовищах. Діагностуючі пристрої на явищі ППР мають високу чутливість до низьких концентрацій досліджуваних речовин, що дозволяє застосовувати їх у якості прецизійних аналітичних приладів для лабораторних досліджень в харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, в сільському господарстві, в медицині, екології [1, 2].

Незважаючи на досягнення значної чутливості приладів на основі явища ППР [3] існує проблема забезпечення достовірності результату їх вимірювання, що обумовлено наявністю значних похибок у результаті вимірювання, котрі є наслідком дії багатьох чинників, котрі супроводжують процес вимірювання. Тому перспективним напрямом вдосконалення приладів є підвищення їх точності шляхом впровадження нових конструкторських рішень та технологічних процесів при їх виготовленні, для чого необхідно провести чисельний аналіз впливу на неї основних конструкторсько-технологічних чинників.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Основними чинниками, котрі впливають на величину похибки вимірювання показника заломлення (ПЗ) аналіту приладом, є рельєф поверхні металевго шару чутливого елементу (ЧЕ), довжина хвилі випромінювання лазера та температурний режим роботи приладу.

Поверхнева шорсткість металу, внаслідок розсіювання енергії, призводить до зменшення фазової швидкості плазмонів [4] тому зі зростанням шорсткості поверхні металевго шару ЧЕ позиція мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ зміщується в сторону більших кутів, що викликає похибку вимірювання. Відомо, що відпал металевго шару зменшує шорсткість його поверхні [5], але не встановлено як величина шорсткості впливає на значення абсолютної похибки вимірювання ПЗ.

Зміна довжини хвилі збуджуючого випромінювання викликає зміну ПЗ як аналіту, так і елементів оптичної схеми ППР-приладу. Внаслідок цього змінюється форма характеристики відбиття $R(\theta)$, що веде до збільшення абсолютної похибки вимірювання кутового положення її мінімуму при апроксимації. В роботі [6] досліджувався вплив ступеню полінома на похибку визначення мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ при довжині хвилі 650 нм та не було дослі-

джено залежність похибки апроксимації в діапазоні довжин хвиль лазера.

Зміна температурного режиму роботи приладу створює температурний дрейф положення мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ внаслідок зміни параметрів елементів його оптичної схеми, зокрема показників заломлення призми ПВВ і матеріалу ЧЕ, а також довжини хвилі лазера, що викликано зміною температури відповідних елементів [7].

Враховуючи значний вплив джерел похибок, котрі мають місце в приладах на основі ППР, актуальною є задача проведення чисельного аналізу діапазону їх величин, що дозволить не тільки підвищити ефективність створення нових пристроїв на основі ППР шляхом оптимізації їх параметрів та доцільного вибору матеріалів і конструкції на стадії розробки, але й розробити математичні та технологічні механізми компенсації цих похибок.

Ціль та задачі дослідження. Метою дослідження є визначення впливу шорсткості поверхні металевго шару ЧЕ, довжини хвилі збудження поверхневих плазмонів та температури аналіту на величини відповідних похибок приладу.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

1. Виконати чисельний аналіз впливу шорсткості поверхні ЧЕ на величину похибки вимірювання ПЗ аналіту.

2. Виконати чисельний аналіз впливу довжини хвилі збудження поверхневих плазмонів в металевому шарі ЧЕ на величину похибки вимірювання ПЗ аналіту.

3. Виконати чисельний аналіз впливу зміни температури аналіту на величину похибки вимірювання ПЗ аналіту.

Матеріали та методи дослідження основних похибок вимірювання показника заломлення аналіту приладом на основі поверхневого плазмонного резонансу. Методичною основою виконання комплексних досліджень є: чисельний аналіз залежностей абсолютних похибок вимірювання ПЗ аналіту від шорсткості поверхні металевго шару ЧЕ, довжини хвилі лазера та зміни температури оптичної схеми приладу та аналіту.

Аналіз величин абсолютних похибок виконано для приладу «Плазмон-6» розробленого в Інституті фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, який було обрано для модернізації [8].

Об'єктом дослідження є процес вимірювання ПЗ рідких та газоподібних середовищ приладом «Плазмон-6».

Предметом дослідження є величина абсолютної похибки вимірювання приладом «Плазмон-6» ПЗ рідких та газоподібних середовищ.

Оцінку впливу основних конструкторсько-технологічних чинників на величину абсолютної похибки вимірювання ПЗ аналіту було виконано за допомогою чисельного моделювання шляхом побудови теоретичної характеристики відбиття $R(\theta)$ для багатопрошарової системи «призма (скло) – металева плівка – проміжний шар – зовнішнє середовище (аналіт)» на основі методик [9, 10].

Величину абсолютної похибки ПЗ аналіту викликаної процедурою апроксимації визначали з різниці між кутовим положенням мінімумів двох характеристик відбиття $R(\theta)$ в діапазоні довжин хвиль 589...1200 нм для кожної довжини хвилі за методикою викладеною в [10].

Вплив температури виражається абсолютною похибкою результату вимірювання δN_T , викликаною температурною зміною ПЗ елементів оптичної схеми приладу та аналіту під час проведення вимірювання. Величина цієї абсолютної похибки залежить від зміни температури під час вимірювання і значень температурних коефіцієнтів ПЗ елементів оптичної схеми приладу та аналіту. Основними елементами оптичної схеми ППР-приладу, зміна ПЗ яких суттєво впливає на величину абсолютної похибки результату вимірювання, є призма ПБВ та металевий шар ЧЕ. Крім того на результат вимірювання ПЗ аналіту впливає температурна зміна довжини хвилі лазера. Температурний коефіцієнт зміни довжини хвилі лазера становить $(0,12...0,15) \text{ нм/}^\circ\text{C}$ [11]. Температурна зміна ПЗ n та коефіцієнта екстинції k металевого шару ЧЕ насамперед пов'язана зі зменшенням щільності носіїв заряду (електронів) в ній, що викликано як об'ємним тепловим розширенням металевої плівки, так і тепловими коливаннями кристалічної ґратки металу. За даними [12] температурні коефіцієнти показника заломлення n та коефіцієнта екстинції k для золота при довжині хвилі 650 нм становлять, відповідно: $TK_n = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ та $TK_k = -1,4 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Для приладів серії «Плазмон» призми ПБВ виготовляються зі стекл марок N-BK7 (аналог марки K8) ($n_p = 1,5145$) та N-F2 (аналог марки Ф1) ($n_p = 1,6154$), для вимірювання газоподібних та рідких аналітів відповідно. Температурні коефіцієнти показника заломлення стекл цих марок наступні: $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для марки K8 та $3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для марки Ф1 [13]. Для дистильованої води ($n_a = 1,3314$) як рідкого аналіту температурний коефіцієнт ПЗ становить $-1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а температурний коефіцієнт ПЗ осушеного повітря ($n_a = 1,00028$) $-1,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [14].

Результати дослідження основних похибок вимірювання показника заломлення аналіту приладом на основі поверхневого плазмонного резонансу. В результаті проведеного чисельного аналізу було встановлено, що для зміни ПЗ аналіту в межах $dn_a = 0,01...0,0001 \text{ RIU}$ (refractive index unit – одиниця показника заломлення) абсолютна похибка змінюється однаково в межах від $4 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$ до $15 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$ при зміні товщини проміжного шару, тобто величини шорстко-

сті поверхні, від 5 до 20 нм. Абсолютна похибка визначалась як різниця між величиною зсуву при відсутності проміжного шару (ідеальний випадок) та величиною зсуву при наявності проміжного шару. Для приладу «Плазмон-6» величина шорсткості поверхні металевої плівки ЧЕ становить 10 нм, що відповідає абсолютній похибці вимірювання ПЗ аналіту $8 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$.

Чисельний розрахунок залежності абсолютної похибки апроксимації від довжини хвилі показав, що найбільше значення абсолютної похибки у $(19...21) \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$ має місце при довжині хвилі 650 нм за умови апроксимації поліномами 3-го та 4-го ступеню та при довжині 635 нм за умови апроксимації поліномом 2-го ступеню. При збільшенні довжини хвилі абсолютна похибка спадає за експонентою ($\delta n(\lambda) = 0,121 \cdot e^{-0,01\lambda}$), і в діапазоні довжин хвиль 850...1200 нм знаходиться в межах $(2...3,5) \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$, що пояснюється більшою симетричністю і вузькістю характеристики відбиття $R(\theta)$ в околі мінімуму (на рівні 20 %).

Обговорення результатів дослідження основних похибок вимірювання показника заломлення аналіту приладом на основі поверхневого плазмонного резонансу. Результати чисельного аналізу показали, що величина абсолютної похибки залежить від величини шорсткості і змінюється відповідно в межах від $4 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$ до $15 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$ при зміні величини мікрошорсткості поверхні ЧЕ від 5 до 20 нм. Тому для підвищення точності приладу треба зменшувати шорсткість поверхні металевого шару ЧЕ запроваджуючи нові технології нанесення металевого шару ЧЕ на підкладку.

Збільшення довжини хвилі від 650 до 1200 нм зменшує абсолютну похибку вимірювання ПЗ аналіту в 5,5 разів: від $\pm 6,2 \cdot 10^{-5}$ до $\pm 1,1 \cdot 10^{-5}$, тому подальшим етапом експериментальних дослідження необхідно оптимізувати довжини хвилі лазерного діода з врахуванням наявних, що серійно виробляються, напівпровідникових лазерів.

Визначено температурний дрейф мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$ та величини температурних похибок вимірювання ПЗ аналітів δN_T котрі викликані зміною температури аналіту та елементів оптичної схеми ППР-приладу, а саме: $\delta N_T = 6,72 \cdot 10^{-5}$ для аналіту повітря; $\delta N_T = 54,24 \cdot 10^{-5}$ для аналіту вода; $4,03 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{сек.} / ^\circ\text{C}$ температурний дрейф для аналіту повітря; $32,54 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{сек.} / ^\circ\text{C}$ температурний дрейф для аналіту води. Діапазон зміни температури становив 5 K від 293 K до 298 K.

На основі чисельного аналізу визначено, що найбільший вклад в похибку вимірювання вносить температурна складова $\delta N_T = 54,24 \cdot 10^{-5}$, а найменший – мікрошорсткість поверхні металевого шару чутливого елемента $\delta N_{\text{ч}} = 15 \cdot 10^{-5}$. Похибка апроксимації для довжини хвилі лазера 650 нм становить $\delta N_{\text{ч}} = 21 \cdot 10^{-5}$. Так як теоретично було обрано діапазон зміни температури 5 K, то необхідно в подальших дослідженнях експериментально визначити основні джерела тепловиділення елементів конструкції приладу серії «Плазмон» та діапазон зміни температури аналіту, напівпелібри, напівпровідникового лазера та чутливого елемента. Крім того, необхідно обрати оптимальну довжину хвилі випромінювання лазерного діода в ді-

апазоні від 650 нм до 1200 нм, вдосконалити технологію отримання металевого шару чутливого елементу та стабілізувати температурні режими роботи приладу «Плазмон-6».

Висновки. В результаті проведених досліджень та чисельного аналізу встановлено:

1. $3,4 \cdot 10^{-5}$ RIU до $15 \cdot 10^{-5}$ RIU (в 4 рази) збільшується абсолютна похибка ПЗ аналізу для зміни ПЗ аналізу $dn_A = 0,001$ RIU при зростанні мікроскопості поверхні ЧЕ від 5 до 20 нм, що пояснюється розширенням характеристики відбиття $R(\theta)$.

2. $3,21 \cdot 10^{-5}$ RIU до $3,5 \cdot 10^{-5}$ RIU (в 7 разів) зменшується абсолютна похибка ПЗ аналізу в діапазоні довжин хвиль 650...1200 нм, що викликано апроксимацією характеристики відбиття $R(\theta)$ поліномами 2, 3 та 4 ступенів та пояснюється більшою симетричністю і вузькістю характеристики відбиття $R(\theta)$ в околі мінімуму для більших значень довжин хвиль.

3. Абсолютна температурна похибка вимірювання ПЗ становить $\delta n_T = 6,72 \cdot 10^{-5}$ RIU для повітря та $\delta n_T = 54,24 \cdot 10^{-5}$ RIU для дистильованої води при зміні температури призми ПБВ, металевому шару ЧЕ, аналітів (повітря та дистильованої води) і лазера з 293 K до 298 K, що пояснюється температурною зміною їх показників заломлення та довжини хвилі лазера.

Список літератури: 1. Canovi, M. Applications of surface plasmon resonance (SPR) for the characterization of nanoparticles developed for biomedical purposes [Text] / M. Canovi, J. Lucchetti, M. Stravalaci, F. Re, D. Moscatelli, P. Bigini, M. Salmona, M. Gobbi // *Sensors*. – 2012. – Vol. 12. – P. 16420–16432. 2. Dorozinsky, G. V. Diagnostics of motor oil quality by using the device based on surface plasmon resonance phenomenon [Text] / G. V. Dorozinsky, A. I. Liptuga, V. I. Gordienko, V. P. Maslov, V. V. Pidgorny // *Scholars Journal of Engineering and Technology (SJET)*. – 2015. – Vol. 3. – P. 372–374. 3. Войтович, И. Д. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения [Текст] / И. Д. Войтович, С. Г. Корсунский – К.: Сталь, 2011. – 534 с. 4. Braundmeier, A. J. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption [Text] / A. J. Braundmeier, E. T. Arakawa // *Journal Physics Chemistry Solids*. – 1974. – Vol. 35. – P. 517–520. 5. Snopok, B. A. Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters [Text] / B. A. Snopok, E. V. Kostyukovich, S. I. Lysenko, P. M. Lytvyn, O. S. Lytvyn, [et al.] // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2001. – Vol. 4, № 1. – P. 56–69. 6. Ширишов, Ю. М. Анализ и численное моделирование ППП-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума [Текст] / Ю. М. Ширишов, А. В. Самойлов, Р. В. Христосенко, Ю. В. Ушенін, В. М. Мирский // *Регистрация, зберігання і обробка даних*. – 2004. – Vol. 6, №3. – С. 3–18. 7. Dorozinsky, G. Reducing measurement uncertainty of instruments based on the phenomenon of surface plasmon resonance [Text] / G. Dorozinsky, V. Maslov, A. Samoylov, Yu. Ushenin // *American Journal of Optics and Photonics*. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 17–22. 8. Венгер, С. Ф. Спектрометр поверхностного плазмонного резонанса Плазмон-6 [Текст] / С. Ф. Венгер, С. А. Зиньо, С. П. Мацас, А. В. Самойлов, Ю. В. Ушенін, та ін. // *Тези доповідей науково-практичної конференції СЕНСОР-2007*. – (Одеса Україна). – 2007. – С. 111. 9. Chegel, V. I. Experimental investigations and computer modelling of the

photochemical processes in Ag-As₂S₃ structures using surface plasmon resonance spectroscopy [Text] / V. I. Chegel, Yu. M. Shirshov, S. O. Kostyukovich [et al.] // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2001. – Vol. 4, No. 4. – P. 301–306. 10. Дорожинський, Г. В. Оцінка впливу основних конструкторсько-технологічних чинників на чутливість приладу на основі явища поверхневого плазмонного резонансу [Текст] // *Вісник НТУУ «ХПІ»*. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2015. – № 52 (1161). – С. 80–84. 11. Байбородін, Ю. В. Основы лазерной техники [Текст]. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1988. – 383 с. 12. Özdemir, S. K. Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor [Text] / S. K. Özdemir, G. Turhan-Sayan // *Journal of light wave technology*. – 2003. – Vol. 21, № 3. – P. 805–815. 13. www.schott.com. 14. Kedenburg, S. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear liquids in the visible and near-infrared spectral region [Text] / S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, H. Giessen // *Opt. Mat. Express*. – 2012. – Vol. 2. – P. 1588–1611.

Bibliography (transliterated): 1. 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. 2. Dorozinsky, G. V., Liptuga, A. I., Gordienko, V. I., Maslov, V. P., Pidgorny, V. V. (2015). Diagnostics of motor oil quality by using the device based on surface plasmon resonance phenomenon. *Scholars Journal of Engineering and Technology (SJET)*, 3, 372–374. 3. Vojtovych, I. D., Korsunsky, S. G. (2011). Sensory na osnove plazmonnogo rezonansa: principy, texnologii, pryimeneniya, Kyiv: Stal, 534. 4. Braundmeier, A. J., Arakawa, E. T. (1974). Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption. *Journal Physics Chemistry Solids*, 35, 517–520. 5. Snopok, B. A., Kostyukovich, E. V., Lysenko, S. I., Lytvyn, P. M., Lytvyn, O. S. [et al.]. (2001). Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 4 (1), 56–69. 6. Shirshov, Yu. M., Samoylov, A. V., Khristosenko, R. V., Ushenin, Yu. V., Mirskiy, V. M. (2004). Analiz i chislennoe modelirovaniye SPR-spektrometrov s mekhanicheskoy razvyertkoj po uhlu: alhoritm opryedyeleniya uhlovoy pozitsii minimuma. *Reyestraciya, zberihannya i obrobka danykh*, 6 (3), 3–18. 7. 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. 8. Venger, Ye. F., Zinyo, S. A., Matsas, Ye. P., Samoylov, A. V., Ushenin, Yu. V. ta in. (2007). Spektrometr poverkhnevoho plazmonnogo rezonansu Plasmon-6. Tezy dopovidej naukovo-praktychnoyi konferenciyyi SENSOR, 111. 9. Chegel, V. I., M. Shirshov, Yu., Kostyukovich, S. O. [et al.] (2001). Experimental investigations and computer modelling of the photochemical processes in Ag-As₂S₃ structures using surface plasmon resonance spectroscopy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 4 (4), 301–306. 10. Dorozinsky, G. V. (2015). Ocinka vplyvu osnovnykh konstruktorsko-tehnologichnykh chynnykiv na chutlyvist prykladu na osnovi yavyshha poverkhnevoho plazmonnoho rezonansu. *Visnyk NTUU «KhPI»*. Seriya: Mekhaniko-tehnologichni systemy ta komplekxy, 52 (1161), 80–84. 11. Bajborodin, Yu. V. (1988). Osnovy lazernoy tekhniki, Kyiv: Vyshha shkola Holovnoe yzdatestvo, 383. 12. Özdemir, S. K., Turhan-Sayan, G. (2003). Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor. *Journal of light wave technology*, 21 (3), 805–815. 13. www.schott.com. 14. Kedenburg, S., Vieweg, M., Gissibl, T., Giessen, H. (2012). Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear liquids in the visible and near-infrared spectral region. *Opt. Mat. Express*, 2, 1588–1611.

Надійшло (received) 06.01.2016

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дорожинський Гліб Вячеславович – молодший науковий співробітник відділу фізико-технологічних основ сенсорного матеріалознавства, Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України; пр. Науки, 41, м. Київ, Україна, 03028; e-mail: gvdorozinsky@ukr.net.

Dorozinsky Glib – junior researcher of department of physical and technological bases of sensory materials, V. Ye. Lashkaryov Institute of semiconductor physics NAS of Ukraine; 41 pr. Nauky, Kyiv, Ukraine, 03028; e-mail: gvdorozinsky@ukr.net.