

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії  
(повна назва)

Кафедра Фізичних основ електронної техніки  
(повна назва)

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**Пояснювальна записка**

рівень вищої освіти другий (магістерський)  
МОДЕЛЬ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ, ЯК  
ОСНОВА ДЛЯ РОЗРОБЛЕННЯ ЧУТЛИВИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ  
(тема)

Виконала:  
студентка 2 курсу, групи ФТОІм-21-1  
Баранова Д. В.  
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 152 Метрологія та  
інформаційно-вимірювальна техніка  
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-професійна  
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Освітня програма «Фотоніка та  
оптоінформатика»  
(повна назва освітньої програми)

Керівник проф. каф. ФОЕТ Одаренко Є. М.  
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

Гнатенко О. С.  
(прізвище, ініціали)

2022 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет \_\_\_\_\_ Електронної та біомедичної інженерії  
(повна назва)  
Кафедра \_\_\_\_\_ Фізичних основ електронної техніки  
(повна назва)  
Рівень вищої освіти \_\_\_\_\_ другий (магістерський)  
Спеціальність \_\_\_\_\_ 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка  
(код і повна назва)  
Тип програми \_\_\_\_\_ освітньо-професійна  
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)  
Освітня програма \_\_\_\_\_ «Фотоніка та оптоінформатика»  
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентці \_\_\_\_\_ Барановій Дар'ї Вікторівні  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Модель поверхневого плазмонного резонансу, як основа для розроблення чутливих вимірювальних пристроїв

затверджена наказом університету від « 04 » листопада 2022 р. № 1444 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 19 грудня 2022 р.

3. Вихідні дані до роботи фізичні основи явища поверхневого плазмонного резонансу, конфігурації схем для збудження поверхневих плазмонів, конструкції чутливих сенсорних пристроїв на основі поверхневого плазмонного резонансу, спеціалізований пакет комп'ютерного моделювання COMSOL Multiphysics

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі 1 Плазмон-поляритонні хвилі.

2 Поверхневий плазмонний резонанс. 3 Використання поверхневого плазмонного резонансу в сенсорах. 4 Дослідження явища поверхневого плазмонного резонансу. 5 Дослідження схеми сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу. 6 Середовище моделювання COMSOL Multiphysics

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій

Схема оптична структурна (Л1) – установка експериментальна – А4.

Демонстраційний матеріал – 17 шт.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № | Назва етапів роботи                                                                           | Терміни виконання етапів роботи | Примітка |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------|
| 1 | Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел про поверхевий плазмонний резонанс | 01.09.22–02.10.22               | Виконано |
| 2 | Побудова комп'ютерної моделі                                                                  | 03.10.22–15.10.22               | Виконано |
| 3 | Виконання чисельних розрахунків характеристик в пакеті COMSOL Multiphysics                    | 16.10.22–29.10.22               | Виконано |
| 4 | Аналіз результатів розрахунків                                                                | 30.10.22–12.11.22               | Виконано |
| 5 | Оформлення пояснювальної записки                                                              | 13.11.22–28.11.22               | Виконано |
| 6 | Оформлення графічних та демонстраційних матеріалів                                            | 29.11.22–10.12.22               | Виконано |
| 7 | Проходження нормоконтролю і отримання рецензії                                                | 11.12.22–15.12.22               | Виконано |
| 8 | Проходження перевірки на плагіат                                                              | 16.12.22–17.12.22               | Виконано |
| 9 | Підготовка та захист кваліфікаційної роботи                                                   | 18.12.22–20.12.22               |          |

Дата видачі завдання 01 вересня 2022 р.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник роботи \_\_\_\_\_ проф. каф. ФОЕТ Одаренко Є. М.  
(підпис) (посада, прізвище, ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: 51 с., 23 рис.,  
2 додатки, 17 джерел.

ВИПРОМІНЮВАННЯ, КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОН, ПЛІВКА БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛУ, ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС, COMSOL MULTIPHYSICS.

Об'єкт дослідження – явище поверхневого плазмонного резонансу та його застосування для формування сенсорних пристроїв.

Мета роботи – дослідження поверхневого плазмонного резонансу на основі комп'ютерної моделі в пакеті COMSOL Multiphysics.

Методи дослідження – аналітичні та чисельні з використанням методу скінченних елементів.

У роботі розглянуто принцип роботи сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу та побудовано двовимірну комп'ютерну модель для розрахунку характеристик сенсорного пристрою. Проведено чисельні розрахунки експлуатаційних характеристик досліджуваної системи. Показана можливість створення чутливого сенсора для фіксації наявності об'єктів нанометрових розмірів.

## **ABSTRACT**

Explanatory note of qualifying work: 51 pp., 23 Fig., 2 applications, 17 sources.

RADIATION, COMPUTER SIMULATION, PLASMON-POLARITON, METAL FILM, SURFACE PLASMON RESONANCE, COMSOL MULTIPHYSICS.

The object of research is the phenomenon of surface plasmon resonance and its application for the formation of sensor devices.

The purpose of the work is to study surface plasmon resonance based on a computer model in the COMSOL Multiphysics package.

Research methods are analytical and numerical using the finite element method.

The paper considers the principle of operation of sensors based on surface plasmon resonance and builds a two-dimensional computer model for calculating the characteristics of the sensor device. Numerical calculations of operational characteristics of the system under study were carried out. The possibility of creating a sensitive sensor to detect the presence of nanometer-sized objects is shown.

## ЗМІСТ

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Вступ .....                                                                             | 7  |
| 1 Явище поверхневого плазмонного резонансу та його застосування.....                    | 8  |
| 1.1 Плазмон-поляритонні хвилі .....                                                     | 8  |
| 1.2 Поверхневий плазмонний резонанс .....                                               | 14 |
| 1.3 Використання поверхневого плазмонного резонансу в сенсорах.....                     | 18 |
| 1.4 Загальні відомості про пакет COMSOL Multiphysics .....                              | 22 |
| 2 Моделювання сенсорного пристрою на основі поверхневого плазмонного<br>резонансу ..... | 26 |
| 2.1 Основні теоретичні відомості про поверхневий плазмонний резонанс ...                | 26 |
| 2.2 Аналіз результатів чисельних розрахунків .....                                      | 34 |
| 2.2.1 Дослідження явища поверхневого плазмонного резонансу .....                        | 34 |
| 2.2.2 Дослідження схеми сенсора на основі поверхневого плазмонного<br>резонансу .....   | 43 |
| Висновки.....                                                                           | 49 |
| Перелік джерел посилання .....                                                          | 50 |
| Додаток А Графічний матеріал .....                                                      | 52 |
| Додаток Б Демонстраційний матеріал .....                                                | 55 |

## ВСТУП

У минулому можна було досліджувати лише розсіяне світло (в дальній зоні), створене взаємодією поверхневих поляритонів із елементами поверхні. Лише з розвитком скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля стало можливим вимірювати поле поверхневого поляритону в безпосередній близькості від поверхні, де існує поверхневий плазмонний резонанс.

Оскільки методи досліджень з використанням комп'ютерного моделювання наразі набувають дуже великої популярності, то розроблення адекватних комп'ютерних моделей різноманітних пристроїв та дослідження різноманітних фізичних систем та явищ, в тому числі оптичних. Такі системи широко використовуються у багатьох сферах сучасної науки і техніки. Це викликано тим, що довжина хвилі оптичного випромінювання дуже мала. Це дозволяє значно підвищити точність вимірювань та отриманих результатів.

В кваліфікаційній роботі розглянуто комп'ютерну модель сенсорного пристрою на основі поверхневого плазмонного резонансу. Використано конфігурацію Кречмана для збудження поверхневих плазмон-поляритонів. Розглянуто питання використання такої схеми в якості сенсора нанометрових об'єктів.

# 1 ЯВИЩЕ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

## 1.1 Плазмон-поляритонні хвилі

Сучасна оптика, пов'язана з розвитком лазерів, останніми роками була доповнена новою перспективною областю – оптикою поверхневих електромагнітних хвиль або поверхневих плазмонів-поляритонів (ППП) [1].

Науковий інтерес до PPP оптичного діапазону пов'язаний з можливістю ефективного збудження PPP на реальних поверхнях та впливом PPP на багато фотофізичних процесів, що протікають на поверхні досліджуваних матеріалів. Цей факт має велике практичне значення для розробок в оптичній спектроскопії, нелінійній оптиці, мікроскопії високої роздільної здатності, технології та інших галузях.

Поляритон – складова квазічастинка, що виникає при взаємодії фотонів з елементарними збудженнями середовища – оптичними фононами, екситонами, плазмонами, магнонами, які у свою чергу називаються відповідно фононними поляритонами, екситонними поляритонами (світлоекситонами), плазмон-поляритонами, магнонними поляритонами і так далі (рис. 1.1).

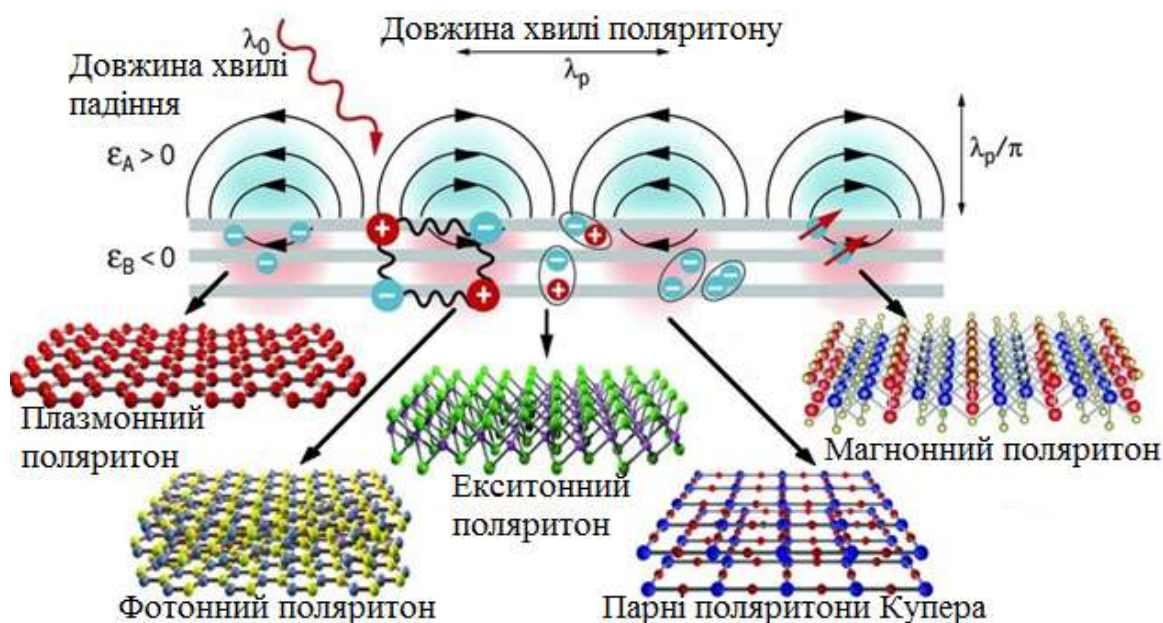


Рисунок 1.1 – Види поляритонів

Взаємодія електромагнітних хвиль із збудженнями середовища, що призводить до їх зв'язку, стає особливо сильною, коли одночасно їх частоти  $\omega$  і хвильові вектори  $k$  збігаються. У цій галузі утворюються пов'язані хвилі, тобто поляритони, які мають характерний закон дисперсії  $\omega(k)$ . Їхня енергія складається частково з електромагнітної та частково з енергії власних збуджень середовища [1].

Поверхневий плазмонний поляритон – це електромагнітне збудження, яке існує на поверхні якісного металу, або іншими словами – це поперечні магнітні ТМ поляризовані оптичні поверхневі хвилі, які зазвичай поширюються вздовж межі розділу метал-діелектрик (рис. 1.2). Це внутрішньо двовимірне збудження, електромагнітне поле якого експоненціально спадає з відстанню від поверхні.

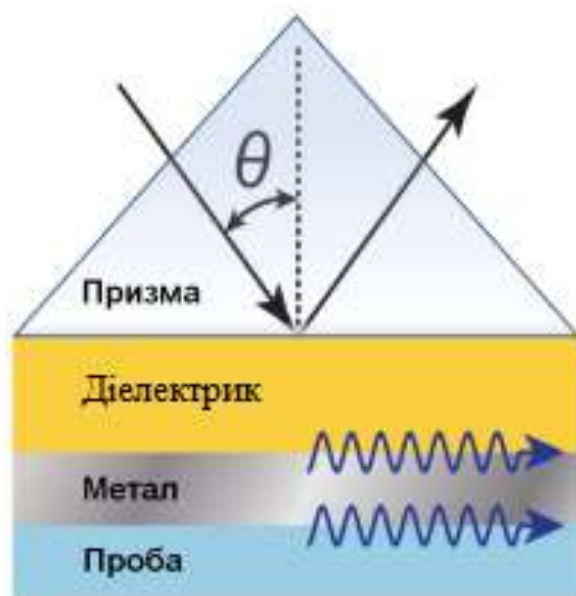


Рисунок 1.2 – Схема збудження поверхневого плазмонного поляритону

У минулому можна було досліджувати лише розсіяне світло (в дальній зоні), створене взаємодією поверхневих поляритонів із елементами поверхні. Лише з розвитком скануючої оптичної мікроскопії ближнього поля стало

можливим вимірювати поле поверхневого поляритону в безпосередній близькості від поверхні, де існує ППП.

ППП з одним інтерфейсом демонструє цікаві та корисні властивості, такі як енергетична асимптота на його дисперсійній кривій, дуже висока поверхнева та об'ємна чутливість, а також субхвильове утримання поблизу енергетичної асимптоти. Але ППП також характеризується високим загасанням, особливо поблизу енергетичної асимптоти, що обмежує сферу застосування. Для металу, обмеженого ідеальним діелектриком, ослаблення спричинене головним чином розсіюванням вільних електронів у металі, та, на досить коротких робочих довжинах хвилі – міжзонними переходами. Шорсткість уздовж поверхні розділу спричиняє додаткове затухання [1].

Поверхневі поляритони знаходять дедалі більше застосувань у традиційних областях визначення характеристик поверхні та датчиків, а також у нових нанофотонних та оптоелектронних технологіях.

У своїй найпростішій формі поверхневий плазмонний поляритон – це електромагнітне збудження, яке хвилеподібно поширюється вздовж плоскої поверхні розділу між металом і діелектричним середовищем (рис. 1.3), часто вакуумом, і амплітуда якого експоненціально спадає зі збільшенням відстані до кожного середовища від поверхні розділу [2].

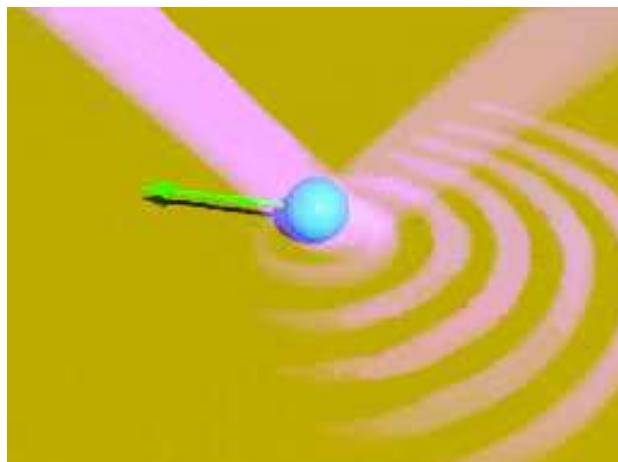


Рисунок 1.3 – Ілюстрація хвилеподібного поширення електромагнітного збудження вздовж тонкої плівки металу

Таким чином, ППП – це поверхнева електромагнітна хвиля, електромагнітне поле якої обмежене поблизу межі розділу метал-діелектрик. Таке утримання призводить до посилення електромагнітного поля на межі розділу, що призводить до надзвичайної чутливості ППП до умов поверхні.

Ця чутливість широко використовується для вивчення адсорбатів на поверхні, шорсткості металів та пов'язаних явищ. Пристрої на основі поверхневих плазмонних поляритонів, що використовують цю чутливість, широко використовуються в хіміо- та біосенсорах [2].

Посилення електромагнітного поля на межі розділу відповідає за поверхнево-посилені оптичні явища, такі як спектроскопію комбінаційного розсіювання, нелінійну взаємодію, пропускання через непрозорі металеві плівки та вилучення випромінювання, посилення та лазерне випромінювання, молекулярне розсіювання, генерацію другої гармоніки, флуоресценцію тощо [3].

Поверхневі плазмон-поляритони великої дії (ПППВД) – це оптичні поверхневі хвилі, які поширюються вздовж тонкої симетричної металевої пластини або смуги на значну довжину (сантиметри). Жвавий інтерес до ПППВД стимулював велику кількість досліджень протягом трьох десятиліть, що охоплюють широкий тематичний ландшафт.

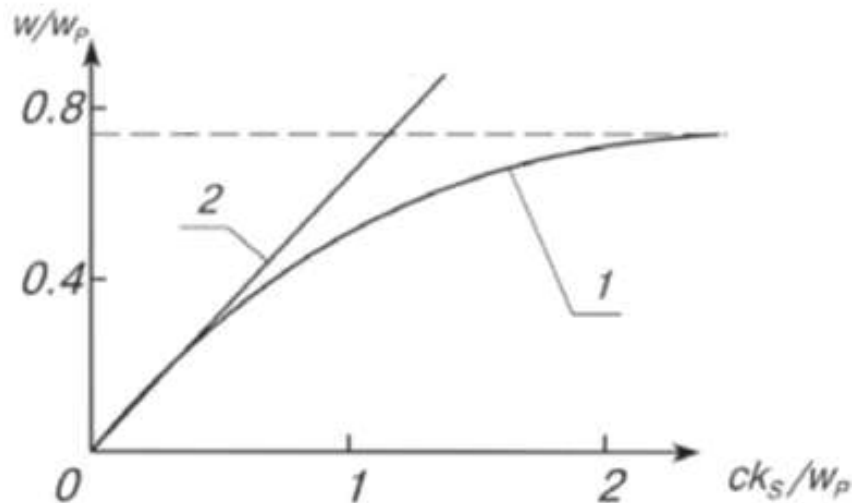
Термін «великий радіус дії» означає, що затухання ПППВД принаймні в 2-3 рази нижче, ніж у ППП з одним інтерфейсом, що призводить до поширення на велику відстань. Дійсно, коефіцієнти зменшення затухання або, еквівалентно, коефіцієнти розширення діапазону, що перевищують 100, були експериментально продемонстровані за допомогою ПППВД.

Постійне поширення поверхневих електромагнітних хвиль відрізняється від вектора хвильового світла  $k_0 = \omega / c$ , де  $c$  – швидкість світла у вакуумі, і задовольняє наступному дисперсійному співвідношенню:

$$k_s = k_0[\varepsilon_1\varepsilon_2/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^{1/2}. \quad (1.1)$$

Поверхневі електромагнітні хвилі є невипромінювальними модами.

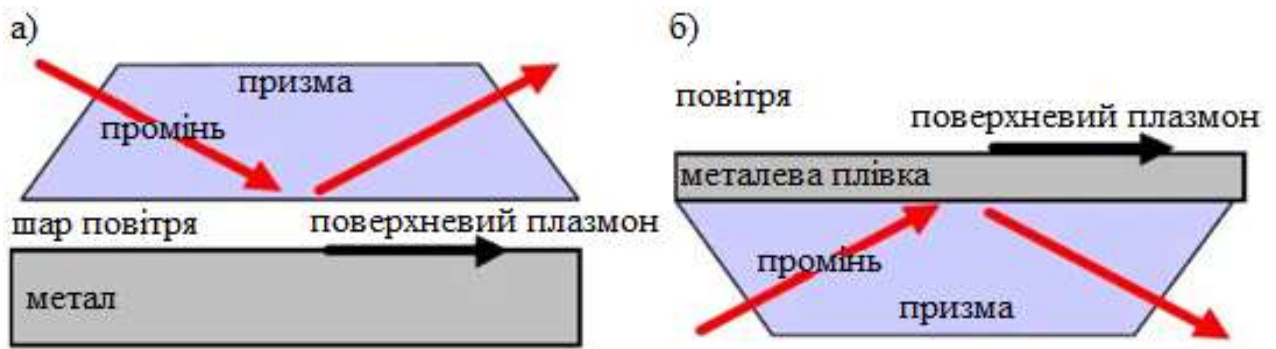
Типова дисперсійна крива для  $k_s$  поверхневих плазмонів-поляритонів на межі метал-діелектрик, що задовольняє співвідношенню (1.1), представлена на рис. 1.4.



крива 1 – поверхневі плазмони;  
пряма лінія 2 – фотони у вільному просторі.

Рисунок 1.4 – Закон дисперсії плазмонних коливань у системі «метал-повітря» (у разі металу із законом дисперсії Друде)

Тому для їх збудження потрібно застосовувати спеціальні методи: непружне розсіювання електронів, дифракцію світлових хвиль на гофрованій або шорсткій поверхні (дифракційне збудження ППП на решітках), метод порушеного повного внутрішнього відбиття при постійній зв'язку за схемами Отто або Кречмана (рис. 1.5) [3].



а) геометрія Отто; б) геометрія Кречмана.

Рисунок 1.5 – Два способи оптичного збудження поверхневих плазмонів методом порушеного повного внутрішнього відбиття при призмному зв'язку

У представлених на рисунку 1.5 схемах оптичного збудження поверхневого плазмону монохроматичне  $p$ -поляризоване випромінювання від кута  $R_p(\theta)$  або від довжини хвилі оптичного випромінювання  $R_p(\lambda)$  (при фіксованому куті падіння). Така залежність має резонансний провал, зумовлений інтерференцією дзеркально-відбитого від основи призми випромінювання та перевипромінюваного у призму поля збудженої поверхневої електромагнітної хвилі [4].

Повне поглинання випромінювання досягається за рівності двох типів втрат: перший тип обумовлений втратами в металі, другий – втратами в результаті перевипромінювання в призму. Ця умова є суттєвою за узгодженням імпедансів і досягається вибором необхідної товщини поверхнево-активного металевих шару.

Найбільш вузькі резонансні криві можуть бути отримані при використанні металів з високою провідністю за оптичних частот (тобто з малими втратами) [4]. Так, наприклад, для срібла при довжині хвилі випромінювання 633 нм товщина шару, що задовольняє умову узгодження

імпедансів, дорівнює  $560 \text{ \AA}$ , а довжина поширення (пробігу) поверхневих плазмонів  $L_{sp}$  дорівнює від 10 мкм до 20 мкм.

Всі методи збудження поверхневих плазмонів мають резонансний характер (роль резонатора грає межа розділу середовищ  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ ), тому кордон має резонансне посилення напруженості поля падаючої плоскої світлової хвилі приблизно в  $10^2$ – $10^3$  разів. Ця властивість поверхневих плазмонів має виняткове значення для оптичної спектроскопії, біосенсорики, нелінійної оптики та інших галузей науки та техніки [3].

## 1.2 Поверхневий плазмонний резонанс

З моменту першого використання в аналізі біологічної системи в реальному часі в 1990-х роках [1] поверхневий плазмонний резонанс став важливою технологією оптичного біосенсору.

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) — це сукупне коливання електронів зони провідності, які перебувають у резонансі з коливальним електричним полем падаючого світла, що створює енергійні плазмонні електрони через безрадіаційне збудження.

Поверхневий плазмонний резонанс став важливою технологією оптичного біосенсору в біохімії, біології та медичних науках завдяки своїй неінвазивній природі, що працює в режимі реального часу, а також дана технологія не містить міток.

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) — це явище, коли електрони в поверхневому шарі металу збуджуються фотонами падаючого світла під певним кутом падіння, а потім поширюються паралельно поверхні металу (рис. 1.6). З постійною довжиною хвилі джерела світла та тонкою металевою поверхнею певний кут, який викликає ППР, залежить від показника заломлення матеріалу поблизу металевої поверхні. Таким чином, невелика зміна показника відбиття чутливого середовища буде перешкоджати виникненню ППР, що робить можливим виявлення аналітів.

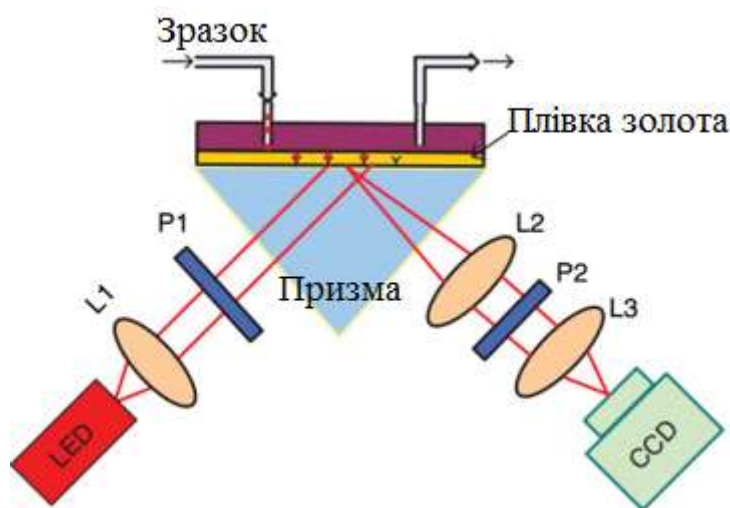


Рисунок 1.6 – Схема дослідження поверхневого плазмонного резонансу

Коли поляризоване світло потрапляє на електропровідну поверхню на межі розділу між двома середовищами генеруються хвилі густини заряду електронів, які називаються плазмонами, зменшуючи інтенсивність відбитого світла під певним кутом, відомим як кут резонансу, пропорційно до маси на поверхні датчика [5].

Системи ППР використовуються в основному у фармацевтичних розробках, контролі якості та фундаментальних наукових дослідженнях.

У ППР аналізах молекули-мішені, найчастіше білки, іммобілізуються на підготовленій поверхні сенсора із золота, а зразок, що містить потенційного взаємодіючого партнера в розчині, вводять на поверхню через серію проточних кювет. Під час взаємодії поляризоване світло спрямовується на поверхню датчика, і виявляється відбите світло під кутом мінімальної інтенсивності. Цей кут змінюється, коли біомолекула зв'язується з аналітом та дисоціює (рис. 1.7), і профіль взаємодії, таким чином, записується в реальному часі на сенсорограмі [6].

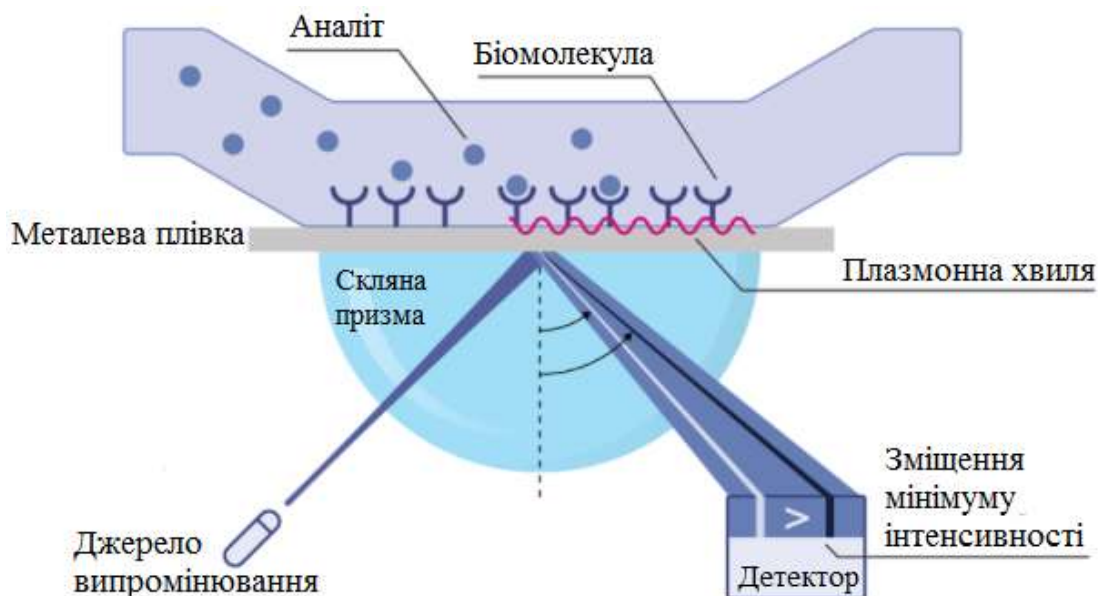


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення ППР-аналізу

Системи ППР аналізу можна використовувати для вивчення взаємодій за участю (в принципі) будь-яких типів молекул, від органічних сполук до білків, нуклеїнових кислот, глікопротеїнів і навіть вірусів і цілих клітин [7].

Принцип виявлення ППР не вимагає мічення будь-яких взаємодіючих речовин, і вимірювання можна проводити на складних сумішах, таких як супернатанти клітинних культур або клітинні екстракти, а також очищені взаємодіючі речовини [4]. Ідентичність взаємодіючого агента, що контролюється в матриці складного зразка, визначається специфічністю взаємодії партнера, прикріпленого до поверхні. Принцип виявлення ППР є неінвазивним і однаково добре працює як на прозорих, так і на кольорових або непрозорих зразках.

ППР-системи відстежують взаємодію між двома молекулами, одна з яких прикріплена до поверхні сенсора, а інша знаходиться у вільному стані в розчині. Сенсограма – це графік залежності відповіді від часу, який показує хід взаємодії. Ця крива відображається безпосередньо на екрані комп'ютера під час аналізу. Смужки під кривою вказують на розчини, які проходять через поверхню датчика [8].

Під час введення зразка позитивну відповідь можна побачити на сенсограмі, оскільки аналіт (партнер взаємодії в розчині) зв'язується з лігандом (партнер взаємодії, який прикріплюється до поверхні сенсора). Відповідь зменшується під час дисоціації. Після завершення циклу аналізу регенераційний розчин пропускають через сенсорний чіп, видаляючи зв'язаний аналіт, готуючи до наступного циклу аналізу [6].

У найпростішому випадку подія захоплення аналіту лігандом призводить до вимірюваного сигналу; це називається прямим виявленням без міток. На рис. 1.8 показаний сигнал датчика крок за кроком у циклі вимірювання з прямим виявленням [9].

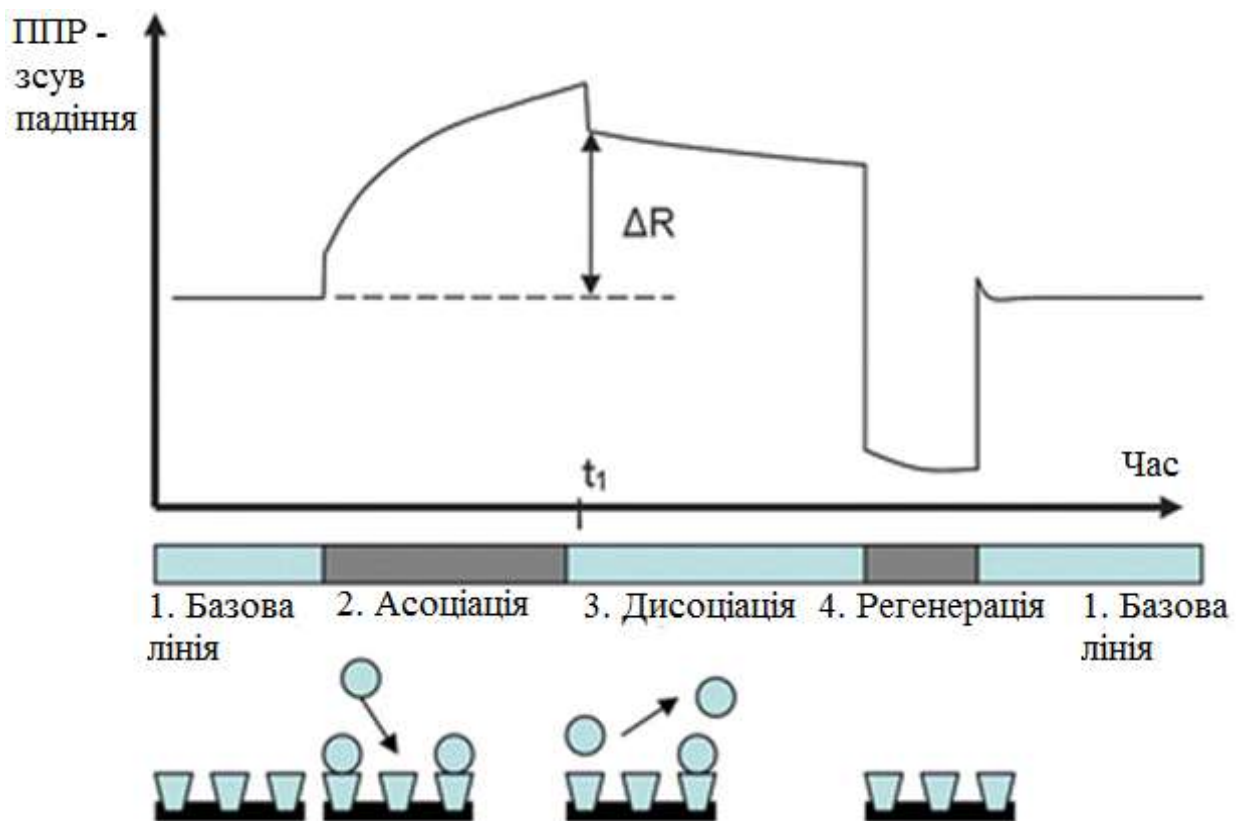


Рисунок 1.8 – Сенсограма, що показує фази циклу аналізу.

Кожне вимірювання починається з кондиціювання поверхні датчика відповідним буферним розчином (крок 1). Важливо мати стабільну базову лінію перед початком події захоплення. Тоді синфазні ефекти, такі як

температура або набухання гідрогелю, більше не коливаються. У цей момент поверхня сенсора містить активні ліганди, готові захопити цільові аналіти. При впорскуванні розчину, що містить аналіт (крок 2), ці молекули захоплюються на поверхні. Інші компоненти зразка також можуть прилипати до поверхні датчика; без вибору відповідного ліганду це приєднання буде неспецифічним. На цьому етапі можна визначити кінетику адсорбції молекули аналіту за допомогою вимірювання в реальному часі. Далі на сенсор вводять буфер, і неспецифічно зв'язані компоненти вимиваються під час так званої фази дисоціації (крок 3). Як показано на рис. 1.8, накопичену масу можна отримати з відгуку ППР ( $\Delta R$ ). Двостороння стрілка представляє специфічну відповідь ( $\Delta R$ ). Також на цьому етапі починається дисоціація аналіту, що дозволяє вивчати кінетику процесу дисоціації. Нарешті, вводять регенераційний розчин, який розриває специфічний зв'язок між аналітом і лігандом (крок 4). Якщо ліганди належним чином закріплені на поверхні сенсора, вони залишаються на сенсорі, тоді як цільові аналіти кількісно видаляються. Щоб виконати багато тестів з тією самою поверхнею сенсора, життєво важливо використовувати розчин для регенерації, який залишає активність лігандів незмінною, оскільки цикл аналізу потрібно повторювати сотні, іноді навіть тисячі разів [10]. Знову вводять буфер, щоб кондиціонувати поверхню для наступного циклу аналізу. Якщо регенерація неповна, залишки накопиченої маси призводять до збільшення базового рівня.

### 1.3 Використання поверхневого плазмонного резонансу в сенсорах

Однією з актуальних завдань, пов'язаних із необхідністю контролю біологічних процесів, аналізу ефективності лікарських засобів та засобів моніторингу навколишнього середовища, є створення оптичних біосенсорів з високою чутливістю та дозволом для виявлення та кількісного аналізу хімічних та біологічно активних речовин.

Сенсори на основі ППР складаються з оптичної установки, яка збуджує поверхневі плазмони під час взаємодії з аналітом (патогенами) через рідинний компонент аналізів з проточною коміркою. Як правило, для виявлення патогенів на основі плазмонів використовуються дві стратегії, які включають прямі методи без міток і непрямі методи на основі міток, проілюстровані на рис. 1.9 Такі метали, як золото та срібло, були виявлені в більшості плазмонних датчиків через наявність діелектричної проникності у видимій та інфрачервоній областях, що безпосередньо підтримує поверхневий плазмон на цих частотах [7]. Ці метали в основному використовувалися, оскільки вони демонструють чудову хімічну стабільність. ППР виникає, коли поляризоване світло потрапляє на провідний шар на міжфазній поверхні, таким чином генеруючи плазмони (електромагнітні хвилі) під певним кутом відбиття (резонансним кутом), пропорційним масі поверхні сенсора. ППР дозволяє виявляти біомолекули в режимі реального часу та без міток.

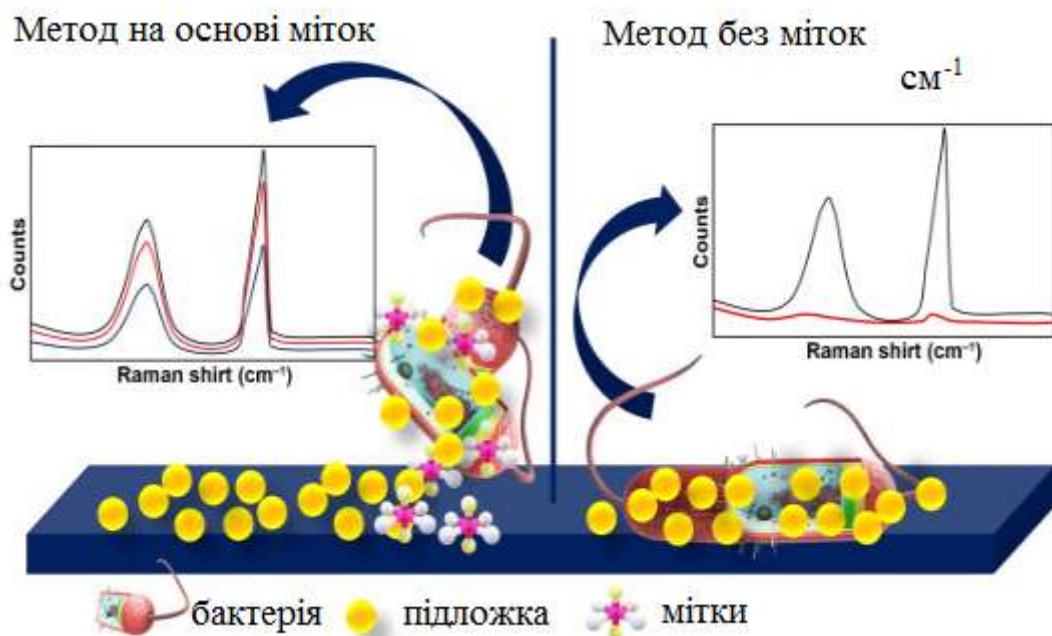


Рисунок 1.9— Схематичне зображення міткового та безміткового плазмонних сенсорів виявлення патогенів

Сенсори ППР широко поширені в багатьох областях застосування, оскільки вони специфічні, чутливі, кількісні та не вимагають маркування молекул. Можна виявити будь-яку мішень, від малих молекул, таких як метан, вуглекислий газ, іони металів, пестициди, фікотоксини, нуклеїнові кислоти та мікроорганізми. Датчики ППР представляють чудову можливість для застосування в океанографії [8].

Для дослідження в океанографії застосовують сенсори ППР. Показник заломлення морської води безпосередньо пов'язаний із щільністю морської води. Оптичні датчики вважаються хорошими кандидатами для вимірювання абсолютної солоності, яка необхідна для нещодавнього TEOS-10. TEOS-10 – це міжнародний стандарт для використання та розрахунку термодинамічних властивостей морської води, вологого повітря та льоду. Він замінює попередній стандарт EOS-80. TEOS-10 використовується океанографами та кліматологами для розрахунку та моделювання властивостей океанів порівнянним на міжнародному рівні способом. Також система ППР здатна аналізувати домоїнову кислоту, малу молекулу у діапазоні від 0,1 нг/мл до 2 нг/мл [11].

Розробка та застосування датчиків для моніторингу біомолекул у клінічних зразках є спільною метою дослідницької спільноти датчиків. Поверхневий плазмонний резонанс та інші плазмонні методи, такі як локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ПППВД) і ППР візуалізації, досягають рівня зрілості, достатнього для їх застосування для моніторингу біомолекул у клінічних зразках [6]. В останні роки з'явилися перші приклади моніторингу антитіл, білків, ферментів, ліків, малих молекул, пептидів і нуклеїнових кислот у біорідинах, зібраних у пацієнтів, які страждають на низку захворювань (хвороба Альцгеймера, гепатит, діабет, лейкемія та ракові захворювання, такі як рак передміхурової залози та молочної залози, серед іншого) демонструють прогрес зондування ППР у клінічній хімії. У цій перспективі розглядається поточний стан галузі, демонструється серія перших успіхів у застосуванні ППР для клінічного

аналізу та детально описується низка міркувань щодо схем зондування, висвітлюються проблеми з аналізом біорідин і порівнюється ППР з іншими методами, водночас надаючи перспективи проблем, пов'язаних із плазмонними матеріалами, приладами, мікрофлюїдиною, вибором біорецепторів, вибором клінічного ринку та валідацією клінічного аналізу для застосування датчиків ППР до клінічних зразків. Розглядаються дослідницькі можливості для подальшого розвитку польових і переходу біосенсорів ППР від дослідницької стадії підтвердження концепції до фактичного клінічного застосування [9].

Аптамери є важливими матеріалами для специфічного визначення різних біомаркерів, пов'язаних із захворюваннями. Кілька методів було покращено для перетворення вибраних зв'язків аптамерів, специфічних для цільової молекули, у вимірювані сигнали. Ряд конкретних біосенсорів на основі аптамерів був розроблений для потенційного застосування в клінічній діагностиці. Для розробки біосенсорів на основі аптамерів для подальшого підвищення чутливості та межі виявлення пов'язаних цільових молекул використовувалися різні методи в поєднанні з широкою різноманітністю нанорозмірних матеріалів [12].

У клінічних застосуваннях датчики поверхневого плазмонного резонансу широко використовуються з багатьма перевагами, включаючи швидку й одночасну реакцію, високу вибіркковість, чутливість і специфічність, портативність і видатну продуктивність виявлення. Останнім часом інновації та зусилля в галузі датчиків швидко розширилися та мають широкий розмах [13].

Помічено, що використання сенсорних систем ППР на основі полімерів із молекулярним відбитком також постійно та швидко зростає в клінічних застосуваннях порівняно з іншими платформами. Від високопродуктивних лабораторій до лікарень для виявлення датчиків ППР, біомолекул або біомаркерів вони до певної міри вдосконалюють методи діагностики та діагностики захворювань [14]. Наразі підкреслюються переваги аптамерів як

елементів біорозпізнавання в біосенсорах для цільових біомолекул [15]. Останніми роками було продемонстровано, що електродний матеріал відіграє важливу роль у швидкому, простому, стабільному та чутливому виявленні без міток у біологічному аналізі за допомогою п'єзоелектричних пристроїв. Отже останні досягнення у розвитку біосенсорів на основі аптамерів для медичної діагностики, включають виявлення вірусів, бактерій, клітин, білків і біомаркерів захворювань [16].

Передбачається, що в майбутньому можуть бути розроблені датчики ППР, портативні кишенькові пристрої, за допомогою яких пацієнт зможе перевірити самотійно, без будь-якої медичної допомоги, свій стан та одночасно бачити результати.

#### 1.4 Загальні відомості про пакет COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics уніфікує робочий процес вирішення інженерних і наукових завдань за допомогою чисельних методів. Модулі розширення містять спеціалізовані інструменти для моделювання процесів і явищ в області електродинаміки і оптики, механіки та акустики, гідродинаміки і теплопередачі, хімії та електрохімії [17].

COMSOL Multiphysics є платформою для створення розрахункових моделей і додатків. За допомогою програмного пакету COMSOL Multiphysics інженери і вчені моделюють конструкції, пристрої та процеси у всіх областях інженерних, виробничих і наукових досліджень.

COMSOL Multiphysics – це інтегрована платформа для моделювання, що включає в себе всі його етапи: від створення геометрії, визначення механічних властивостей матеріалів і опису фізичних явищ, до налаштування рішення і процесу постобробки, що дозволяє отримувати точні і надійні результати.

Щоб створювати моделі для спеціалізованих прикладних та інженерних задач можна доповнювати можливості програмного пакету

COMSOL Multiphysics модулями розширення у будь-якому їх поєднанні. Продукти для інтеграції дозволяють застосовувати при моделюванні інші інженерні та математичні програмні засоби, що використовуються при розробці пристроїв і процесів [17].

Успішні інженерні розрахунки зазвичай засновані на експериментально підтверджених моделях, які можуть замінити до певної міри і фізичні експерименти, і прототипування, і дозволяють краще зрозуміти розроблювану конструкцію або досліджуваний процес. У порівнянні з проведенням фізичних експериментів і випробуванням прототипів – моделювання дозволяє швидше, ефективніше і точніше оптимізувати процеси і пристрої ще на початковій стадії.

Користувачі COMSOL Multiphysics вільні від жорстких обмежень, які зазвичай властиві пакетам для моделювання, і можуть керувати усіма аспектами моделі.

Точні мультифізичні моделі враховують широкий діапазон робочих умов і великий набір фізичних явищ. Таким чином, моделювання допомагає розуміти, проектувати і оптимізувати процеси і пристрої з урахуванням реальних умов їх роботи.

Програмний пакет COMSOL містить готові фізичні інтерфейси для моделювання різних фізичних явищ, в тому числі поширених міждисциплінарних мультифізичних взаємодій. Фізичні інтерфейси – це спеціалізовані інтерфейси для окремої інженерної або дослідницької області, які дозволяють досконально управляти моделюванням досліджуваного фізичного явища або явищ – від завдання вихідних параметрів моделі і дискретизації до аналізу результатів.

Програмний пакет COMSOL Multiphysics використовує сучасні чисельні методи для отримання точних рішень. Інтерпретатор рівнянь програмного пакета COMSOL Multiphysics надає найкращі вхідні дані для чисельного моделювання – повністю пов'язані системи диференціальних рівнянь в часних похідних для стаціонарних і нестаціонарних досліджень,

досліджень в частотній області і досліджень на власні значення. Системи диференційних рівнянь в приватних похідних дискретизуються по просторовим координатам ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) методом кінцевих елементів (FEM). У деяких типах завдань для дискретизації простору використовується метод граничних елементів (BEM). Ці рівняння потім вирішуються різними складними методами.

Широкий вибір інструментів візуалізації і постобробки для отримання готових до публікації результатів моделювання також присутні в даному пакеті. COMSOL Multiphysics включає потужні інструменти візуалізації і постобробки, які допоможуть представити результати наочно і ясно. У програмному пакеті можна користуватися вбудованими та предналаштованими інструментами, а також відображати на графіках похідні фізичні величини, вводячи необхідні математичні вирази в програмний пакет. Отже, можна візуалізувати практично будь-яку необхідну величину, отриману в результаті розрахунку певної моделі в COMSOL Multiphysics.

Інструменти візуалізації дозволяють побудувати, наприклад, графіки на поверхнях, на зрізах, ізоповерхнях, на січних площинах, векторні графіки і графіки ліній струму. Великий набір інструментів постобробки і роботи з розрахованими даними дозволяє обчислювати різні вирази, включаючи інтеграли і похідні. Є можливість отримувати максимальні, мінімальні, середні та інтегровані значення будь-якої величини і похідних величин за обсягом, по поверхні, по кривій і в конкретній точці. Ряд спеціалізованих прийомів постобробки для різних інженерних і наукових завдань і напрямів фізики включений у відповідні модулі розширення. Одним із таких модулів є модуль хвильової оптики.

Для задач хвильової оптики потрібен чисельний метод, що дозволяє ефективно моделювати і вирішувати складні завдання, наприклад метод огинаючого пучка (Beam Envelope). Метод дозволяє аналізувати окремі хвилі, що поширюються з набагато меншим числом елементів сітки. У

порівнянні з традиційними методами такий підхід дозволяє використовувати набагато менше число кінцевих елементів для вирішення кожної хвилі, що розповсюджується в середовищі.

Таким чином, метод на основі огинаючого пучка – ефективний і надійний вибір для моделювання в задач хвильової оптики. Що не менш важливо, в модуль хвильова оптика включений і традиційний повнохвильовий підхід, заснований на прямій дискретизації рівнянь Максвелла. Обидві ці методики використовують у своїй основі метод скінченних елементів (MSE) [17].

## 2 МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРНОГО ПРИСТРОЮ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

### 2.1 Основні теоретичні відомості про поверхневий плазмонний резонанс

Оптично збуджений поверхневий плазмонний резонанс у тонких металевих плівках, також відомий як поверхневий плазмонний поляритон, є науково та технологічно привабливим фізичним явищем, яке використовується в розробці великої кількості фізико-хімічних оптичних датчиків. Колективне електронне збудження виникає внаслідок когерентної резонансної взаємодії фотонів із системою вільних електронів у металі. Його негативно заряджені рухливі електрони коливаються з плазмовою частотою  $\omega_p$  на статичному фоні позитивно заряджених іонів металу. У резонансі кутова частота падаючої електромагнітної хвилі відповідає  $\omega_p$ . Крім того, для тонкої металевої плівки, обмеженої між двома ідентичними або різними об'ємними діелектриками, плазмовий резонанс на частоті  $\omega_{sp}$  стає значно модифікованим у порівнянні з ситуацією в об'ємному металі, одиночній межі розділу метал-діелектрик або маленьких металевих частинок, вбудованих усередину діелектричної матриці [15].

За певних умов ППП являє собою дві моди ослабленої, ТМ-поляризованої електромагнітної плоскої хвилі, вираженої як  $A_0 e^{j(\omega t - k \cdot r)}$ . Він поширюється вздовж межі розділу метал-діелектрик, де  $k$  представляє хвильовий вектор,  $r$  – просторовий вектор, а  $A_0$  – амплітуду межфазного поля. Окрім появи чітких характеристик оптичного поглинання, які можуть включати співіснуючі симетричні та антисиметричні моди, резонанс також пов'язаний із сильними міжфазними електричними полями [16]. Ослаблення розповсюдженої ППП-хвилі, спричинене обмеженням терміном служби, зменшує довжину розповсюдження до мікрометрів або менше. Зрештою, спектральні або кутові варіації резонансу пояснюють характерні особливості оптичного датчика на основі ППР, зазвичай пов'язані з його оптичною

чутливістю, відповідним (лінійним) діапазоном сприйняття та межею виявлення.

Збудження та поширення плазмових хвиль у твердих тілах, що розглядаються як аналог хвиль в іонізованих газах, було встановлено давно [11]. Енергія плазмона  $E_{sp}(\omega_{sp}, k_{sp})$  змінюється з частотою  $\omega$  і хвильовим вектором  $k$ , який відомий як дисперсійне співвідношення плазмонів. Спочатку існування як об'ємних, так і поверхневих плазмонів у тонких металевих листах було введено для пояснення характеристик непружного розсіювання вільних електронів [13]. Закриті аналітичні представлення явища ППР були описані лише в рамках класичного наближення Друде і, таким чином, були обмежені металами типу вільних електронів, які демонструють суворо параболическі зони провідності.

Коротко, класичного наближення Друде приблизно пояснює залежну від частоти комплексну електропровідність зразка металу так:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + j\omega/\gamma}$$

та

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2}{m_e\gamma},$$

де  $\sigma_0$  – значення постійного струму;

$N$  – кількість електронів на одиницю об'єму;

$m_e$  – ефективна маса електрону;

$e$  – заряд електрону;

$\gamma$  – коефіцієнт ослаблення.

На оптичних частотах комплексна діелектрична проникність записується так:

$$\varepsilon''(\omega) \approx \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) + j \left(\gamma \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\right),$$

з плазмовою частотою масового зразка  $\omega_p$ , заданою як:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \varepsilon_0}}.$$

В ідеалі коефіцієнт відбиття від поверхні наближається до одиниці для частотного діапазону  $\omega < \omega_p$ , але падає до досить малих значень для  $\omega > \omega_p$ . Обидві фізичні величини, електропровідність постійного струму  $\sigma_0$  і плазмова частота  $\omega_p$ , масштабуються з  $N$  і  $\sqrt{N}$  відповідно. Отже,  $\omega_p$  як і  $\omega_{sp}$  мають масштабуватися з  $\sqrt{\sigma_0}$ . Тим не менш, наближення Друде має лише обмежену цінність для розуміння оптичних властивостей реальних металів, які вимагають включення ефектів електронної зонної структури, зокрема міжзонних переходів [12].

Резонансна взаємодія поверхневих обмежених плазмонів зі світлом у тонких металевих плівках призводить до концепції поверхневого плазмонного поляритону. Як було сказано вище, оптичний коефіцієнт відбиття суттєво відрізняється від відповідного масового зразка.

Експериментальна оптична установка ППР зазвичай містить багат шарову компоновку, де тонка металева плівка вбудована між двома різними або ідентичними шарами оптично пропускаючого діелектричного матеріалу. Спеціально для оптичних датчиків, один із шарів є або полярною (вода), або неполярною рідиною, і його зазвичай називають «аналітом». Ескіз відповідного оптичного пристрою показаний на рис. 2.1.

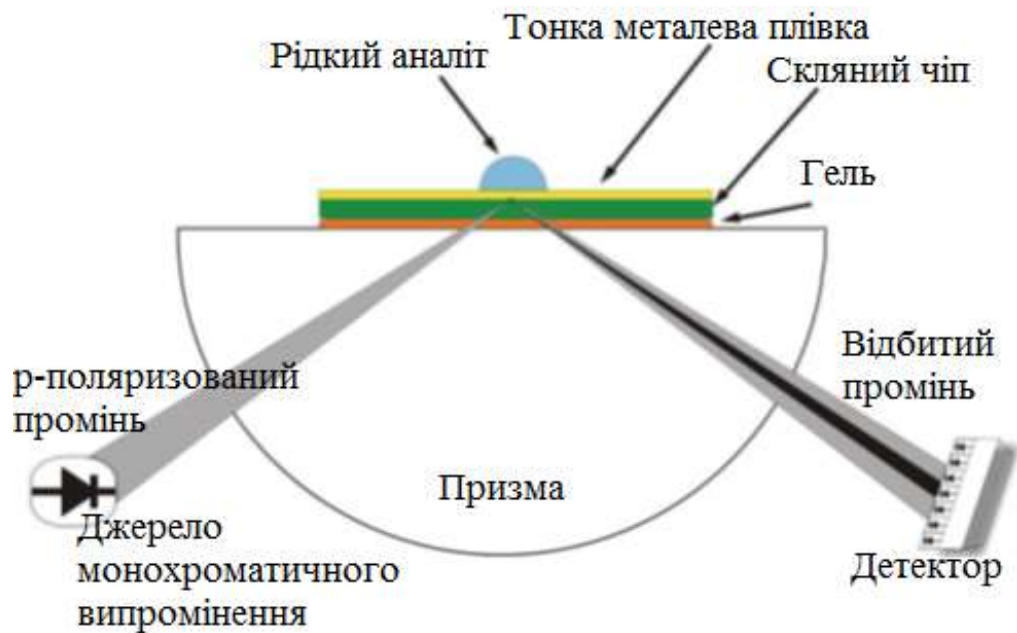


Рисунок 2.1 – Ескіз установки поверхневого плазмонного резонансу та необхідних компонентів у конфігурації Кречмана в режимі кутового опитування

На ескізі установки використовується призма із об'ємного скла та тонкий скляний чіп, прикріплений до нього за допомогою гелю для узгодження індексу для ефективного оптичного зв'язку

Порівняння алюмінію, отриманого з модифікованої версії наближення Друде, і експериментально визначених значень зображено на рис. 2.2. для оптичних частот, що ілюструє обмеження цього наближення. Очевидно, складна частина  $\varepsilon''$  надто мала і недостатньо відтворюється наближенням Друде, а також будь-які залежні від довжини хвилі особливості в обох,  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$ , які з'являються на довжинах хвиль близько 800 нм.

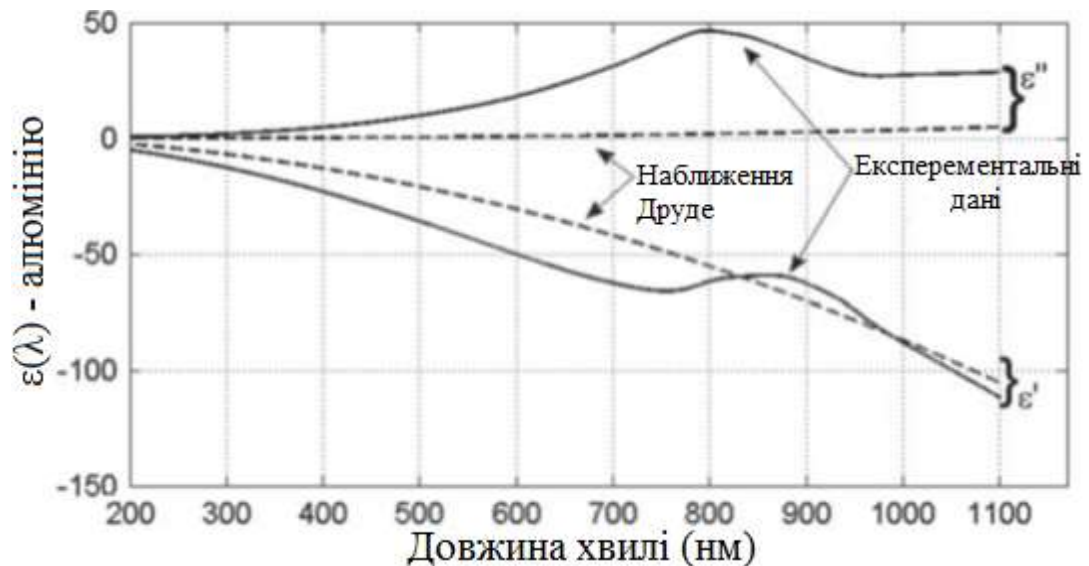


Рисунок 2.2 – Порівняння залежного від довжини хвилі алюмінію, отриманого з наближення Друде (пунктирні криві) з експериментально визначеним (суцільна крива)

Існує велика кількість твердих діелектричних підкладок, що пропускають світло. Тонкі металеві плівки можна помістити на підкладки за допомогою відповідного методу осадження. Цього можна досягти за допомогою термічного або електронно-променевого випаровування у високому вакуумі, електролітичного осадження, магнетронного розпилення, лазерної абляції або хімічного осадження з парової фази серед багатьох інших методів осадження. Для термічного випаровування чистих металів потрібні температури між точками плавлення та кипіння металу, які зазвичай мають підтримуватися протягом кількох хвилин, і середовище високого вакууму. Магнетронне розпилення зазвичай досягається в газовій плазмі, яка підтримується магнітним полем низького тиску неактивних благородних газів, зазвичай аргону. Записи кварцових мікроваг часто використовують для визначення товщини металевої плівки аж до нанометрового масштабу [15].

Для благородних металів нижня межа осадження однорідних плівок становить від 20 нм до 30 нм. Через вплив поверхневого розсіювання носіїв заряду електропровідність тонких однорідних металевих плівок значно

менша, ніж у товстого металевого шару. Крім того, дуже тонкі металеві плівки, нанесені на аморфні тверді підкладки при товщині плівки нижче критичної та низької температури підкладки, мають тенденцію до зародження в маленькі та електрично ізольовані острівці. Для таких однорідних плівок відбувається термічно активована електрична провідність через тунелювання, що призводить до подальшого збільшення електричного опору. Поточна модель Френеля все ще застосовується до неоднорідних тонких металевих плівок, якщо середній розмір острівця перевищує діапазон розповсюдження ППП. Для менших розширень потрібне використання моделі для локалізованих ППП. У той час як провідність постійного струму є досить чутливою до фактичної товщини плівки, специфічний матеріал на оптичних частотах залишається в основному незмінним.

ППП можна спостерігати за допомогою різних оптичних конфігурацій. Найчастіше падаючий колімований світловий промінь під попередньо вибраним кутом і/або діапазоном довжин хвиль дзеркально відбивається від оптично напівпрозорого металевого шару, що відповідає умові повного внутрішнього відбиття. Відбита частка падаючого випромінювання виявляється відповідним оптичним приймачем, який часто є камерою або волоконно-оптичним спектрометром. Його вихідні сигнали обробляються відповідними алгоритмами для подальшого вилучення інформації. Ця оптична установка відома як «конфігурація Кречмана». Він широко використовується в дизайні комерційних інструментів. Оскільки він уникає рухомих оптичних компонентів, він придатний для моніторингу в режимі реального часу подій зв'язування з металевою поверхнею. Інші експериментальні оптичні конфігурації включають «конфігурацію Отто» та конфігурацію на основі «решітки» [13].

З аналітичної точки зору, ці оптичні характеристики, що походять від явища ППП, можна отримати за допомогою аналізу Френеля в багат шаровому матричному представленні. Ця математична обробка вимагає експериментально визначених дисперсійних співвідношень для

оптичних констант діелектриків і металів, визначених матеріалами, які вибираються для відповідних комбінацій матеріалів і діапазону довжин хвиль.

За певних умов можуть існувати численні збудження, або ширина резонансу суттєво зменшиться разом із збільшенням довжини розповсюдження та часу життя ППП на дальній поверхневий межі розділу: цей ефект відомий як плазмонний поляритон. [10] Це явище проявляється для симетричних конфігурацій шару діелектрика, де проникність опорних твердих діелектриків з металевою плівкою на них близька до проникності розчину аналіту на протилежній стороні.

Крім того, нещодавно багато уваги привернуло явище локалізованих поверхневих плазмонних мод у металевих наночастинках (МЧ). У межах наближення Друде його частота визначається як:

$$\omega_{lsp} = \sqrt{\frac{Ne^2}{3m_e\epsilon_0}}.$$

Теоретична модель, використана тут, використовує теорію розсіювання світла.

Обидві поверхнево плазмонні моди досліджуються тут для обмеженої кількості металів. Ескіз експериментальної схеми для оптичної спектроскопії з локалізованими плазмонами показаний на рис. 2.3.

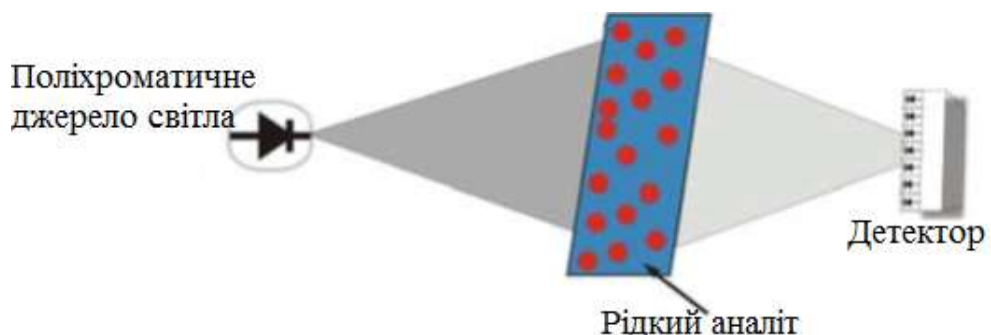


Рисунок 2.3 – Ескіз установки оптичної передачі для виявлення локалізованого поверхневого плазмонного резонансу

В установці, наведеній на рисунку, використовуються наночастинки (НЧ), розчинені в рідині, що містяться в скляній посудині та оптичних компонентах.

Існують встановлені хімічні методи синтезу колоїдних металевих наночастинок, і різноманітні наночастинки вже комерційно доступні. Нижче наведено вибір твердих діелектриків, включаючи аморфні оптичні полімери, скла, а також різні матеріали кристалічної підкладки. Матеріали широко використовується для виробництва великої кількості комерційних оптичних виробів. Для спрощення кристалічні діелектричні підкладки вважаються ізотропними. За допомогою багат шарового аналізу Френеля було досліджено велику різноманітність металів. Підгонка даних була зроблена або поліноміальною підгонкою, або відповідним сплайновим представленням [14]. Характеристика ППР благородних металів Au, Ag і Cu добре встановлена та повністю підтверджена експериментами, хоча й обмежена кількома матеріалами підкладки. В роботі представлена ППР-характеристика великої різноманітності звичайних металів, квазіметалу, виродженого легованого напівпровідника та приклад надграткової структури метал-діелектрик. Усі вони становлять потенційний технічний інтерес і можуть бути виготовлені у вигляді тонких плівок усталеними методами осадження, особливо магнетронним розпиленням. Шари природного оксиду, якщо вони присутні, утворюються при контакті окремих металевих поверхонь з повітрям або водою, зазвичай є самообмежувальними в моно- або кількох шарах. Тому вони істотно не змінюють характеристики ППП.

## 2.2 Аналіз результатів чисельних розрахунків

### 2.2.1 Дослідження явища поверхневого плазмонного резонансу

Для дослідження фізичних закономірностей поверхневого плазмонного резонансу був створений розрахунковий проект в пакеті COMSOL Multiphysics. Це програмне забезпечення дозволяє аналізувати широкий

спектр фізичних явищ, в тому числі в оптичному діапазоні. Важливою перевагою цього пакету є можливість створення розрахункових моделей різної розмірності. Це дозволяє значно зменшити вимоги до обчислювальних ресурсів та спростити розв'язання задач.

Для створення моделі поверхневого плазмонного резонансу оберемо схему Кречмана, яка зазвичай використовується в сенсорних пристроях. В цій схемі плівка матеріалу з від'ємною діелектричною проникністю розміщується на поверхні діелектричної лінзи, через яку підводиться електромагнітна хвиля. Лінза потрібна для забезпечення виконання умови повного внутрішнього відбиття. Саме ця умова є необхідною для виникнення явища поверхневого плазмонного резонансу. Діелектрична проникність цієї лінзи  $\varepsilon = 2,25$ , що відповідає значенню показника заломлення  $n = 1,5$ .

У якості плівки використовується тонкий шар срібла товщиною 50 нм. Відомо, що в оптичному видимому діапазоні діелектрична проникність срібла є комплексною величиною з від'ємною дійсною частиною. На довжині хвилі  $\lambda = 632$  нм, яка відповідає частоті випромінювання гелій-неонового лазера, діелектричну проникність срібла можна записати як:

$$\varepsilon = -16 - 0,5i.$$

Оскільки в цьому випадку на межі між сріблом та повітрям виконується умова Зоммерфельда для формування поверхневої хвилі (різні знаки діелектричної проникності), то на цій межі можливе збудження плазмонних хвиль і реалізація явища поверхневого плазмонного резонансу.

Схема Кречмана дозволяє обмежитися двовимірною моделлю системи. Це значно спрощує постановку задачі та суттєво зменшує потреби до потужності обчислювальної техніки. Схема структури представлена на рис. 2.4, де видно розміри розрахункової області та систему з трьох шарів. Передбачається, що плоска монохроматична хвиля падає на структуру

зверху. Отже верхній шар відповідає діелектричній призмі. Нижній шар представляє собою вільне середовище з одиничними значеннями діелектричної та магнітної проникностей. Тонкий проміжний шар показує плівку срібла.

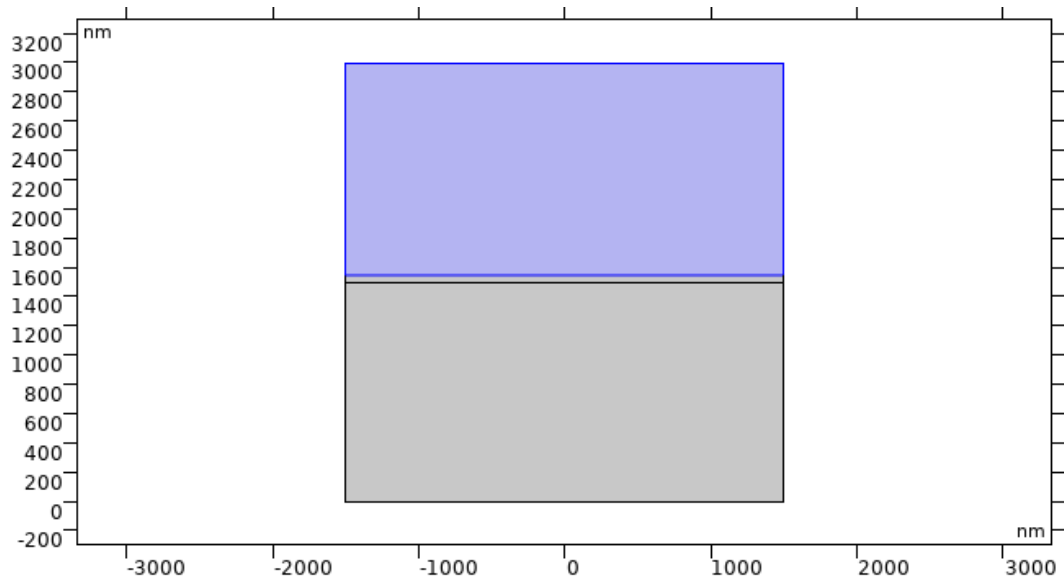


Рисунок 2.4 – Схема для розрахунку характеристик поверхневого плазмонного резонансу

Оскільки система для спрощення розрахунків є нескінченною в горизонтальному напрямку (вісь  $Ox$ ), то необхідно використати періодичні граничні умови Флоке на правій та лівій вертикальних границях структури. Верхня горизонтальна границя представляє собою активний порт, а нижня – пасивний порт. Така постановка задачі дозволяє отримувати при розрахунках елементи матриці розсіювання – коефіцієнти відбиття та проходження. Слід відзначити, що через комплексний характер діелектричної проникності срібла в тонкій плівці будуть реалізуватися втрати електромагнітної енергії, величина яких визначається уявною частиною діелектричної проникності.

Важливим кроком в побудуванні комп'ютерної моделі є створення розрахункової сітки, яка необхідна для реалізації методу скінченних

елементів, який використовується в пакеті COMSOL. Для забезпечення вірогідності отримуваних результатів треба обрати розмір комірки цієї сітки, що не перевищує  $\lambda/5$ . Але для звичайних задач можна скористатися функцією автоматичного мешинга, тобто автоматичного формування розрахункової сітки пакетом. Така функція дозволяє отримувати вірогідні результати у більшості випадків. Оскільки розміри комірки визначаються довжиною хвилі в середовищі, то зрозуміло, що вони будуть різними в різних областях досліджуваної структури. Зі збільшенням довжини хвилі відповідно збільшується і розмір комірки розрахункової сітки. Це необхідно враховувати при постановці задач, в яких використовуються тонкі плівки або області з великою різницею матеріальних параметрів.

Для контролю побудови розрахункової сітки в пакеті COMSOL [15] є функція візуалізації цієї сітки. На рис. 2.5 представлений результат такої візуалізації для досліджуваної системи. З рисунку видно, що в різних шарах структури реалізуються різні розміри комірок.

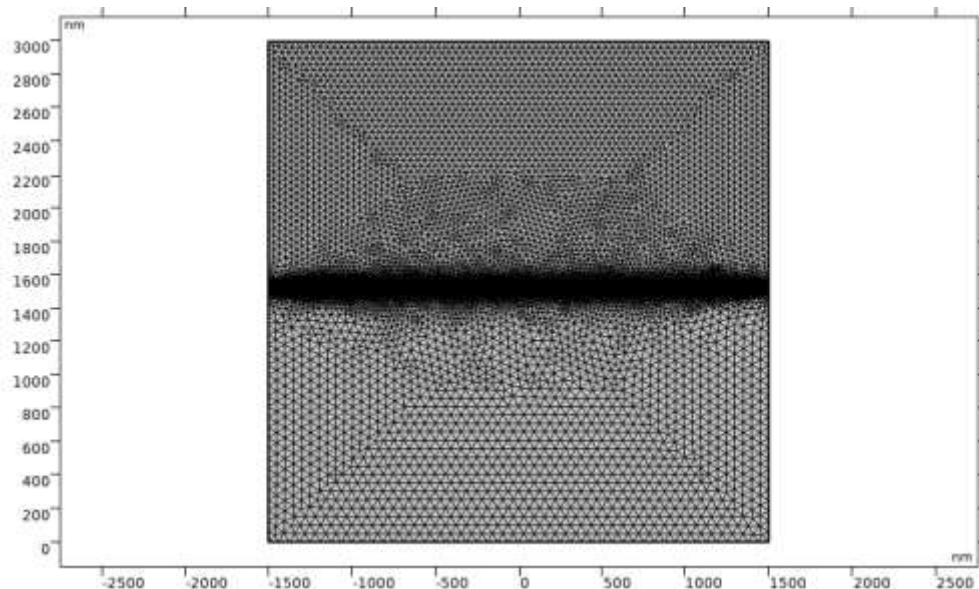


Рисунок 2.5 – Зображення розрахункової сітки для методу скінченних елементів

Це цілком закономірний результат, оскільки речовини цих шарів мають різні діелектричні проникності. Зрозуміло, що найменший розмір комірки реалізується в шарі срібла, оскільки воно має досить велику дійсну частину діелектричної проникності (за модулем). Це підтверджує рис. 2.6, де представлено збільшене зображення розрахункової сітки в області біля шару срібла.

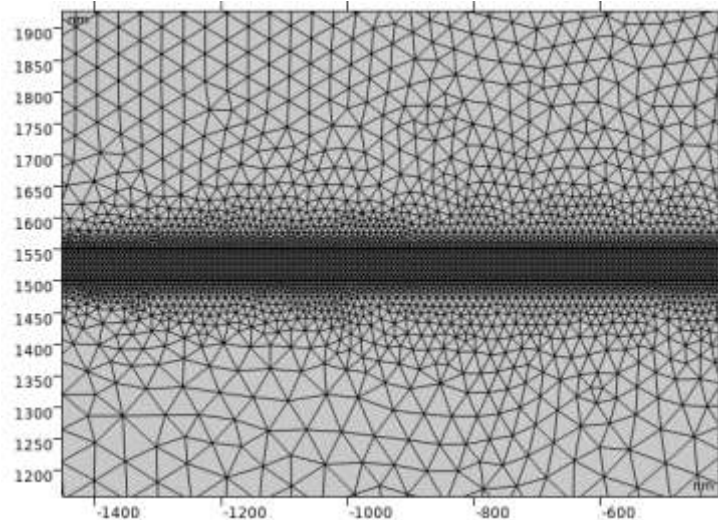


Рисунок 2.6 – Збільшене зображення розрахункової сітки

Перейдемо до розгляду результатів чисельних розрахунків. На рис. 2.7 представлено залежність коефіцієнта відбиття від кута падіння плоскої хвилі на границю розділу між діелектричною призмою та срібною плівкою. Видно, що у вузькому інтервалі значень кута падіння спостерігається різке зменшення коефіцієнта відбиття. Це і є прояв явища поверхневого плазмонного резонансу, коли енергія хвилі, що падає, майже повністю переходить до поверхневих плазмонів, що розповсюджуються на поверхні срібної плівки, яка межує з вільним простором.

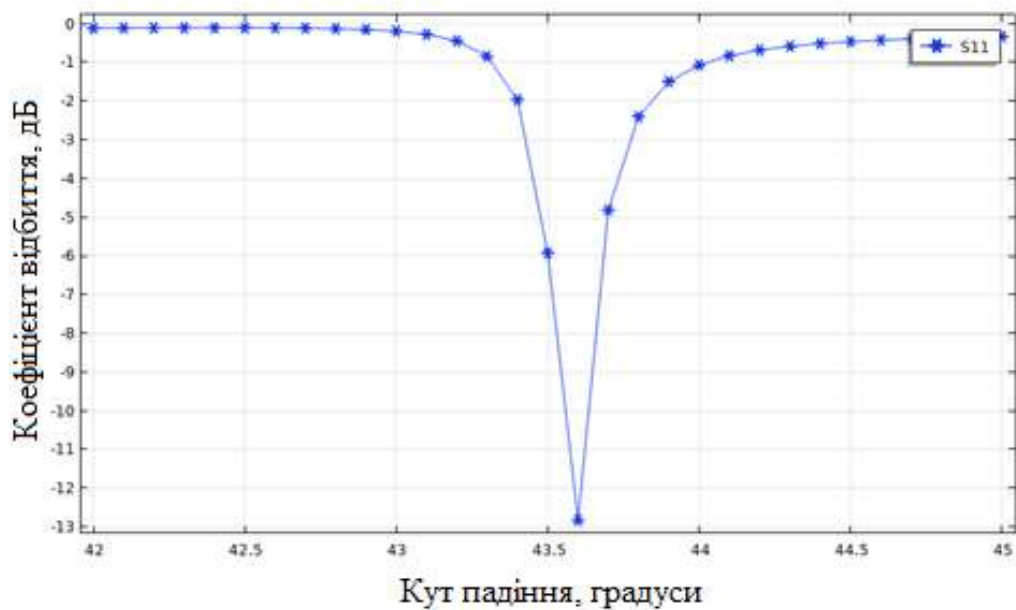


Рисунок 2.7 – Залежність коефіцієнта відбиття від кута падіння хвилі

Отже, це явище з енергетичної точки зору може розглядатися, як поглинання енергії електромагнітної хвилі в плівці матеріалу з від’ємним значенням діелектричної проникності. Це підтверджується результатами розрахунку, представленими на рис. 2.8. Тут наведені три залежності від кута падіння плоскої хвилі: для коефіцієнта відбиття (reflectance), коефіцієнта проходження (Transmittance) та коефіцієнта поглинання (Absorptance). Видно, що положення максимуму поглинання співпадає з положенням мінімуму відбиття.

Кутова залежність коефіцієнта проходження відповідає відзначеним залежностям для відбиття та поглинання. Відзначимо, що, на відміну від рис. 2.7, залежності на рис. 2.8 побудовані в абсолютних одиницях, а не в децибелах.

Пакет COMSOL дозволяє отримувати багато електродинамічних характеристик досліджуваних систем та об’єктів. Серед них найбільш зручними і використовуваними є польові характеристики, які дозволяють визначати просторовий розподіл поля та його енергетичні та частотні

характеристики. Для дослідження явища поверхневого плазмонного резонансу ці характеристики також корисні.

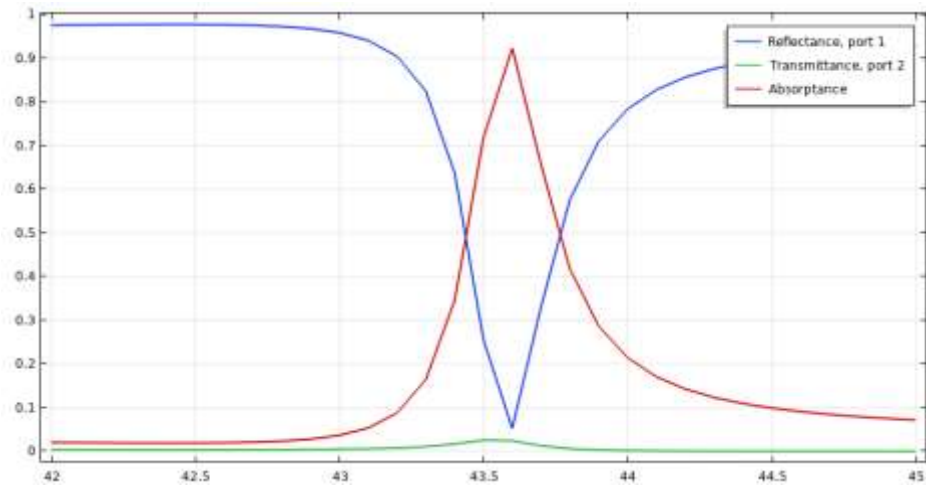


Рисунок 2.8 – Кутові залежності коефіцієнтів відбиття, проходження та поглинання

Особливо це стосується просторового розподілу координатних компонентів електромагнітного поля в структурі. Адже відомо, що поверхневі хвилі характеризуються експоненціальним загасанням амплітуди поля при віддаленні від поверхні, де вони збуджуються. Саме тому ці хвилі визначаються як неоднорідні.

Оскільки в роботі використовується  $p$ -поляризація випромінювання, то зручніше розглядати єдину координатну компоненту магнітного поля в досліджуваній структурі. Ця компонента спрямована перпендикулярно площині, на якій побудована структура (уздовж осі  $Oz$ ). На рис. 2.9 представлені результати побудови просторового розподілу напруженості магнітного поля в режимі, коли спостерігається явище поверхневого плазмонного резонансу.

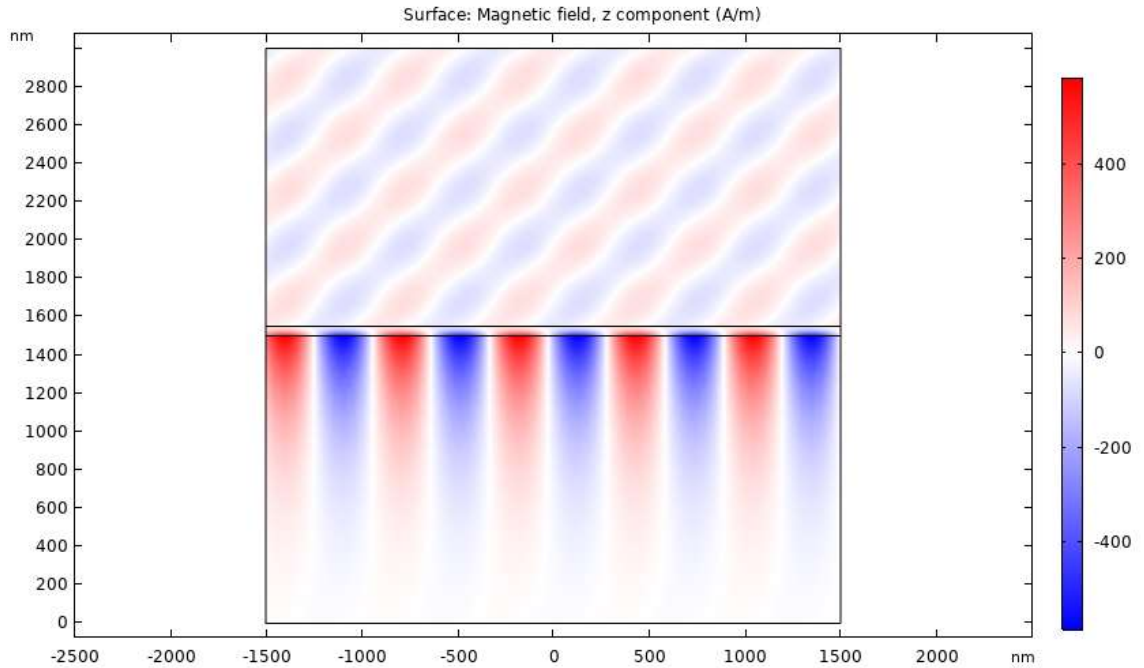


Рисунок 2.9 – Просторовий розподіл магнітного поля в режимі поверхневого плазмонного резонансу

Білий колір на цьому просторовому розподілі відповідає нульовому значенню напруженості магнітного поля. Червоний та синій кольори відповідають додатним та від'ємним полуперіодам цього поля. З рисунку видно, максимальна напруженість магнітного поля в системі досягає майже 500 А/м. Слід зазначити, що чисельні розрахунки проводилися за умови, що вхід системи подається хвиля з потужністю поля 1 Вт.

Просторовий розподіл магнітного поля в межах діелектричної призми свідчить про майже повну відсутність відбитого сигналу. Тут бачимо характерну картину нахилоного падіння однорідної плоскої монохроматичної хвилі на границю розділу двох середовищ. Про це свідчать нахилені хвильові фронти. Невеликі спотворення плоских хвильових фронтів свідчать про наявність слабого відбитого сигналу. Але в рамках використаної моделі цей сигнал можна не враховувати.

Інша картина розподілу поля спостерігається у вільному середовищі та в тонкій плівці срібла. Спостерігається суттєва концентрація поля на границі розділу срібла та вільного простору.

Крім того, видно неоднорідний характер поля у вільному просторі. Відбувається досить суттєве загасання амплітуди поля при віддаленні від границі розділу. Саме такий розподіл поля є характерним для поверхневих хвиль. Але з рис. 2.9 не можна визначити, за яким законом відбувається загасання поля при віддаленні від границі розділу.

Для визначення цієї закономірності в роботі були розраховані тривимірні розподіли поля.

Результати розрахунків представлені на рис. 2.10. На цьому рисунку представлені п'ять варіацій поля в напрямку, паралельному до горизонтальної осі структури. Тут можна виділити дві характерні області простору з принципово різним розподілом напруженості магнітного поля хвилі, що узгоджується з результатами розрахунків, представленими на рис. 2.9.

Перша область знаходиться умовно зліва на рисунку. Вона містить поле хвилі, що падає на структуру, та поле відбитої хвилі. Оскільки ці розрахунки проводилися при виконанні умови поверхневого плазмонного резонансу, то амплітуда відбитого поля дуже мала і в цій області спостерігається практично гармонічний розподіл поля, характерний для звичайної однорідної хвилі. В іншій області спостерігається типова неоднорідна хвиля.

Очевидно, що в цій області відбувається дуже швидке загасання амплітуди електромагнітного поля із законом загасання, близьким до експоненціального. Підтвердити такий характер загасання, типовий для поверхневих хвиль, можна також через зміну режиму відображення просторового розподілу поля.

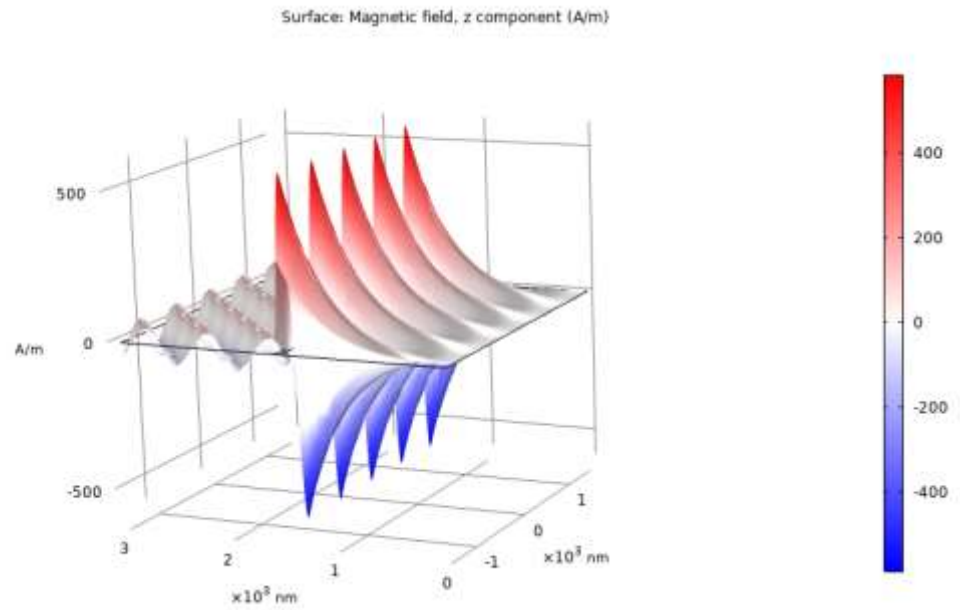


Рисунок 2.10 – Тривимірний просторовий розподіл магнітного поля в режимі поверхневого плазмонного резонансу

На рис. 2.11 представлений варіант тривимірного розподілу поля тільки в одній координатній площині. Добре видно резонансне зростання амплітуди магнітного поля на границі розділу.

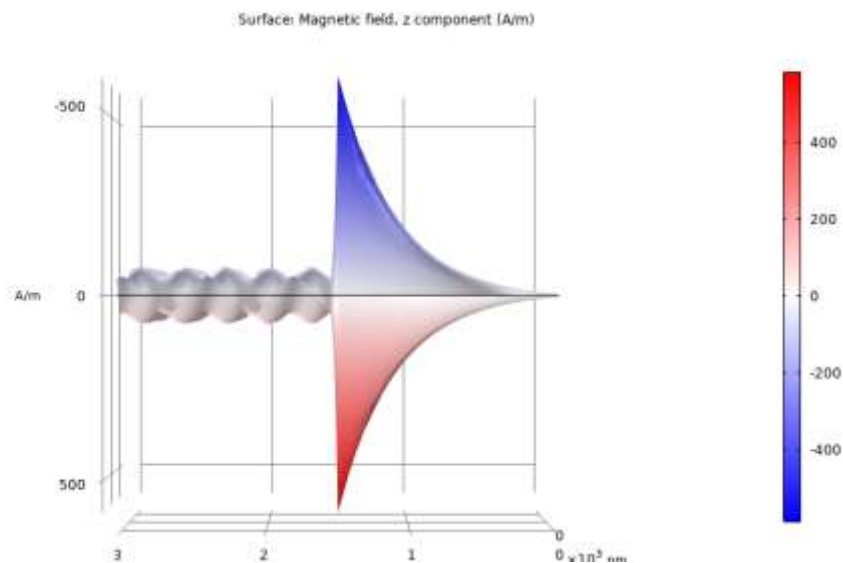


Рисунок 2.11 – Проекція просторового розподілу магнітного поля

Крім того, з рис. 2.11 стає очевидним, що амплітуда поля неоднорідної хвилі зменшується за експоненціальним законом при віддаленні від поверхні срібної плівки. Отже, можна зробити висновок, що це дійсно поверхнева хвиля, яка в даному випадку визначається як поверхневий плазмон-поляритон.

### 2.2.2 Дослідження схеми сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу

Розглянута схема для реалізації поверхневого плазмонного резонансу застосовується для розроблення різноманітних надчутливих сенсорних пристроїв, в тому числі для потреб біології та медицини. Зокрема, для визначення наявності різноманітних вірусів та інших малорозмірних об'єктів. Відомо, що розміри вірусів складають від 20 нм до 200-300 нм. Існують також менші біологічні об'єкти, які можуть бути визначені за допомогою сучасних сенсорних пристроїв.

Зрозуміло, що для отримання достатньо сильної реакції сенсорного пристрою на наявність та зміну властивостей досліджуваних наночастинок необхідно забезпечити взаємодію з ними електромагнітного поля. Інтенсивність цієї взаємодії визначається напруженістю електромагнітного поля в тому місці, де розташовані частинки. Тому у більшості випадків є необхідність забезпечення значного збільшення напруженості поля у робочому просторі сенсорного пристрою. Найбільш поширеним методом розв'язання цієї задачі є застосування високодобротних резонаторів та різноманітних фізичних явищ, які забезпечують високий ступінь локалізації електромагнітної енергії. Саме до таких явищ відноситься і поверхневий плазмонний резонанс. З рис. 2.11 видно, що напруженість поля на границі розділу зростає у кілька сотень разів порівняно з напруженістю поля хвилі, що падає на структуру.

Тому зазвичай досліджувані частинки розміщуються на поверхні срібної або золотої плівки, що межує з вільним простором. При цьому змінюється конфігурація системи і виникають умови для зміни кута падіння хвилі, який відповідає поверхневому плазмонному резонансу. Величина зсуву цього резонансу є корисним сигналом, який дозволяє визначати властивості досліджуваних елементів, які розміщені в сенсорі.

Самим головним технічним питанням є забезпечення достатньої чутливості сенсора для формування корисного сигналу такої величини, яка може бути зареєстрована наявним обладнанням. Наприклад, кутові величини можуть бути виміряні з точністю до кількох кутових хвилин без застосування унікальних вимірювальних пристроїв. Тому важливо визначити, на які кути зсувається поверхневий плазмонний резонанс при наявності нанорозмірних елементів на поверхні плівки срібла.

Розглянута раніше модель для дослідження поверхневого плазмонного резонансу є базовою для побудови моделі сенсора з досліджуваними елементами. В подальшому розгляді використовується спрощена модель сенсора, в якій окремі наночастинки на поверхні срібного шару замінюються еквівалентним шаром з розподіленою (ефективною) діелектричною проникністю.

На рис. 2.12 представлена схема такої структури. Додатковий діелектричний шар з проникністю  $\varepsilon = 2,18$  розміщений між плівкою срібла і вільним простором. Цей додатковий шар товщиною 15 нм є розподіленим аналогом окремих наночастинок (наприклад, вірусів), розміщених в сенсорному пристрої.

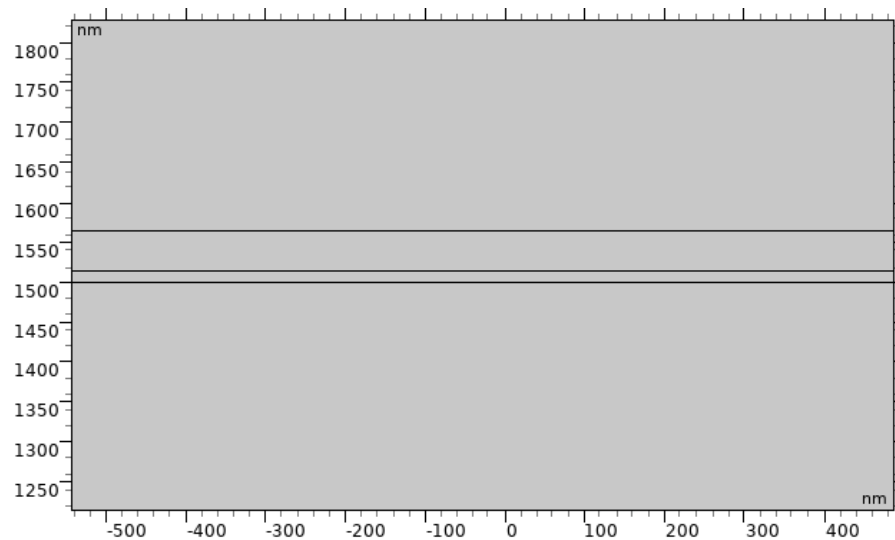


Рисунок 2.12 – Схема сенсорного пристрою на поверхневому плазмонному резонансі

Слід зазначити, що товщина додаткового шару значно менша від товщини плівки срібла, яка дорівнює 50 нм. Тому представляє інтерес відповідь на питання про те, чи відреагує цей сенсорний пристрій на наявність такого об'єкту.

Крім того, в даному випадку важливо сформулювати розрахункову сітку, що забезпечить вірогідність результатів. Складність полягає в тому, що товщина плівки набагато менша за довжину хвилі випромінювання. Тому навіть при формуванні сітки з розмірами комірки  $\lambda/10$  отримання вірогідних результатів є неможливим, оскільки на товщині додаткового шару не розміститься навіть одна комірка. Це викликає необхідність формування сітки з контролем розміру комірки в усіх областях розрахункового простору, особливо в тонких плівках.

На рис. 2.13 представлено збільшене зображення розрахункової сітки, яка використовується для розрахунку характеристик системи. Видно, що в додатковому шарі, який моделює масив наночастинок, застосований приблизно такий же розмір комірки розрахункової сітки, як і в плівці срібла.

Це дозволяє розмістити на товщині додаткового шару три комірки, що цілком достатньо для отримання вірогідних результатів.

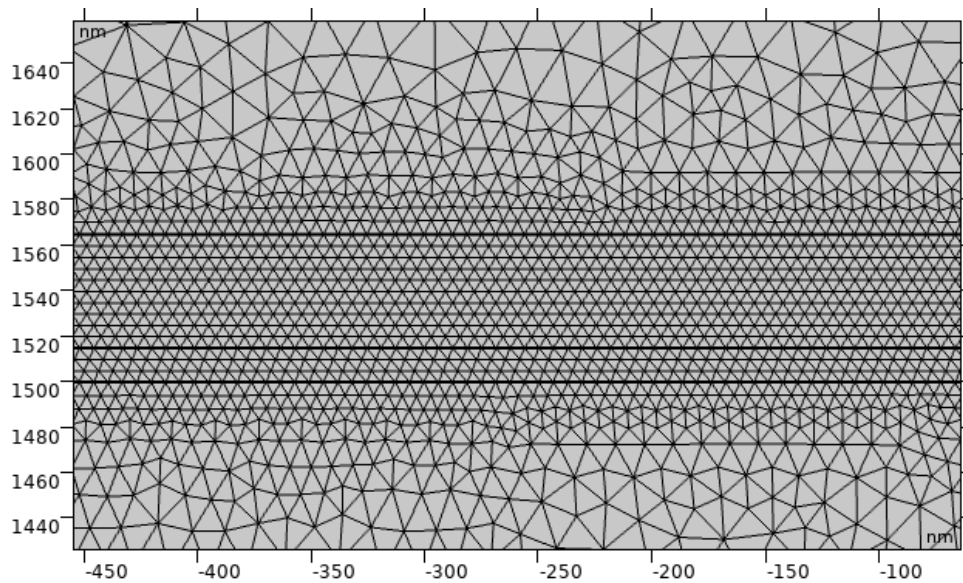


Рисунок 2.13 – Схема розрахункової сітки сенсорного пристрою

В системі без додаткової плівки поверхневий плазмонний резонанс спостерігався при куті падіння електромагнітної хвилі на структуру  $43,58^\circ$ . Проведені чисельні розрахунки для сенсорної системи з додатковим шаром з товщиною 15 нм свідчать про те, що в цьому випадку поверхневий плазмонний резонанс спостерігається для кута  $45,25^\circ$ . Тобто, в цьому випадку спостерігається досить суттєва зміна кута поверхневого плазмонного резонансу, що свідчить про достатньо високу чутливість сенсора і, відповідно вимірювального пристрою, що може бути створений на основі розглянутої схеми.

Очевидно, що при зміні фізичних параметрів та геометричних розмірів додаткового шару кут падіння хвилі, який відповідає поверхневому плазмонному резонансу, буде змінюватися. Тому необхідно визначити межі чутливості цієї схеми до зміни цих параметрів та розмірів.

Розглянемо один із аспектів цієї проблеми, пов'язаний із зміною товщини додаткового шару. Це важливий параметр, оскільки таким чином ми

можемо оцінити розмір наночастинок, які можуть бути зафіксовані досліджуваним сенсорним пристроєм. Цілком природньо припустити, що зменшення товщини додаткового шару буде призводити до зменшення резонансного значення кута падіння хвилі на структуру. Граничним значенням кута падіння при цьому зменшенні є резонансне значення, отримане раніше за умови відсутності додаткового шару, тобто за умови, що товщина цього шару дорівнює нулю.

Розглянемо кілька значень кута падіння електромагнітної хвилі на сенсорну структуру: 15, 10 та 5 нм. Це дозволить зрозуміти закономірності зміни резонансного значення цього кута при зміні розмірів наночастинок.

На рис. 2.14 представлені результати розрахунків. Різні криві відповідають різним значенням товщини додаткового шару. Залежності величини проходження електромагнітної хвилі через структуру свідчать про практичну лінійну залежність величини резонансного кута падіння від товщини додаткового шару (від діаметру наночастинок).

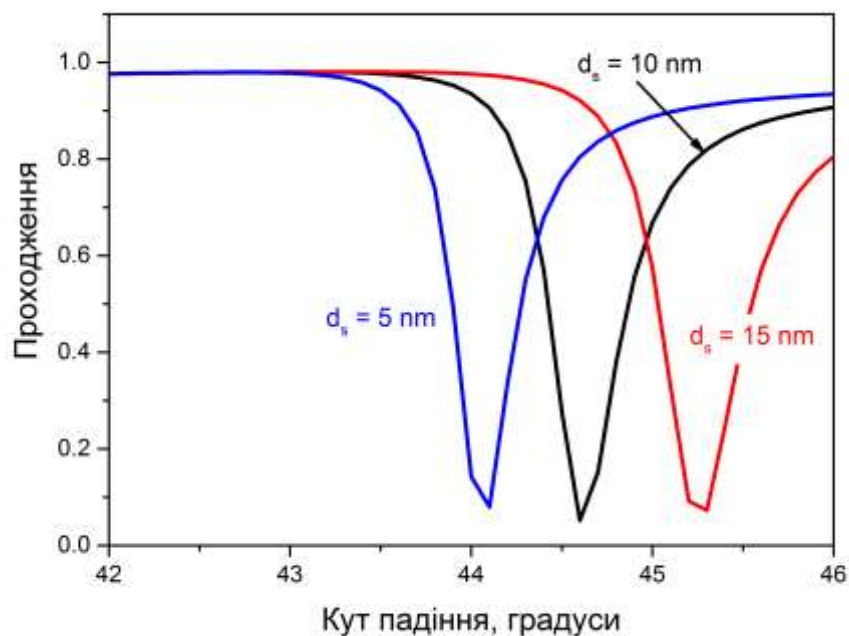


Рисунок 2.14 – Кутові залежності проходження хвилі через структуру сенсора для різних значень товщини додаткового шару

Для значень товщини додаткового шару 5, 10 та 15 нм поверхневий плазмонний резонанс спостерігається при кутах падіння електромагнітної хвилі  $44,05^\circ$ ;  $44,54^\circ$  та  $45,25^\circ$  відповідно. Таким чином, можна зробити висновок про достатньо високу чутливість досліджуваної схеми сенсора на поверхневому плазмонному резонансі, яка дозволяє застосовувати звичайне обладнання для вимірювання кутових величин.

## ВИСНОВКИ

В кваліфікаційній роботі зроблено аналітичний огляд науково-технічної літератури з питань, пов'язаних з поверхевим плазмонним резонансом та використання цього явища в різних чутливих вимірювальних сенсорах. Основну увагу приділено різноманітним схемам реалізації сенсорних пристроїв з використанням цього явища.

Проведено огляд структури та основних можливостей пакету комп'ютерного моделювання COMSOL Multiphysics. Визначені необхідні розрахункові модулі для створення моделі сенсорного пристрою на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Розроблена двовимірна комп'ютерна модель пристрою в якому можлива реалізація явища поверхневого плазмонного резонансу. Проведені чисельні розрахунки показали відповідність отриманих результатів відомим з літератури, що свідчить про вірогідність побудованої моделі.

Проведено чисельні розрахунки характеристик сенсорного пристрою за умови наявності нанорозмірних об'єктів. Показано, що розроблена схема має достатньо високу чутливість для визначення наявності таких об'єктів.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Названов В. Ф. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона (плазмоны-поляритоны): свойства, применение // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 5–14.
2. Karlsson R., Michaelsson A., Mattsson L. J. Immunol. Methods. 1991. 145(1–2). P. 229–240.
3. Пінкевич І. П., Сугаков В. Й. Теорія твердого тіла. Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет». 2006.
4. Xiao C., Zeng X. Portable Surface Plasmon Resonance Biosensor: U.S. Patent application No 11/581. 260. Nov 10. 2006
5. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії // Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Литвиненка Л.М. НАН України, Донецький національний університет. – Донецьк: Вебер, 2008. 758 с.
6. Caloz C., Itoh T. Electromagnetic Metamaterials: Transmission Line Theory and Microwave Applications. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons; 2006. P. 331–332.
7. Фітьо В. М., Лаба Г. П., Бобицький Я. В. Поглинання електромагнітних хвиль при резонансі плазмонів в періодичній структурах і в тонкій плівці металу при призмовому збудженні // Радіофізика і Електроніка. 2007. 223-229 с.
8. Tugarinov V., Kanelis V., Kay L.E. Isotope labeling strategies for the study of high-molecular-weight proteins by solution NMR spectroscopy. // Nat. Protoc. 2006.1(2). P. 749–754.
9. Phelan M.L., Nock S. Generation of bioreagents for protein chips. // Proteomics. 2003. 3:2123–2134.
10. Fong C.C., Lai W.P., Leung Y.C. et al. Study of substrate-enzyme interaction between immobilized pyridoxamine and recombinant porcine pyridoxal

kinase using surface plasmon resonance biosensor // *Biochim. Biophys. Acta*. 2002. Apr 1. 1596(1). P. 95–107.

11. Stephanopoulos N., Francis M.B. Choosing an effective protein bioconjugation strategy // *Nat. Chem. Biol.* 2011.7. P. 876–884.

12. Nelson B.P., Grimsrud T.E., Liles M.R., Goodman R.M., Corn R.M. Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA and RNA hybridization adsorption onto DNA microarrays // *Anal. Chem.* 2001;73. P. 1–7.

13. Madeira A., Vikeved E., Nilsson A., Sjögren B. et al. Identification of protein-protein interactions by surface plasmon resonance followed by mass spectrometry. // *Curr. Protoc. Protein Sci.* 2011.65:19.21.1–19.21.9.

14. Zhang H., Yang L., Zhou B., Wang X. et al. Investigation of biological cell-protein interactions using SPR sensor through laser scanning confocal imaging-surface plasmon resonance system. // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. 121. P. 381–386.

15. Shmat'ko A., Odarenko E. N., Vertiy A. Sensor-Polarimeter Based on Anisotropic Photonic Crystal for Solids and Liquids // 2020 IEEE Ukrainian Microwave Week Kharkiv. Ukraine. September 21–25, P. 897–901.

16. Shmat'ko A.A., Kazanko A.V., Mizernik V.N., Odarenko E.N. Surface Plasmon Polariton Resonances of Diffraction Metamaterial Grating: 9th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals. 2018. September 4–7. Odessa. Ukraine. P. 190–193.

17. COMSOL Multiphysics/ COMSOL Multiphysics Modeling Software. URL: <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics> (дата звернення 24.05.2021).