

КІБЕРНЕТИКА та КОМП'ЮТЕРНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 535.016

DOI:10.34229/2707-451X.24.3.7

Т.С. ЛЕБЕДЕВА, П.Б. ШПИЛЬОВИЙ

МОДЕЛЮВАННЯ, РОЗРАХУНОК ТА РЕАЛІЗАЦІЯ ПІДКЛАДОК Au/Nb₂O₅ ДЛЯ СЕНСОРІВ НА ПОВЕРХНЕВОМУ ПЛАЗМОННОМУ РЕЗОНАНСІ

Вступ. Серед інструментарію інформаційно-діагностичних технологій широке застосування мають пристрої на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Оптичні сенсори на ППР є потужним інструментом як для рутинної діагностики, так і для високочутливих новітніх біосенсорних досліджень без застосування міток та в реальному часі [1–4]. В таких сенсорах сигнал у вигляді зсуву кута мінімуму інтенсивності відбиття ППР або зміни довжини хвилі в мінімумі резонансної кривої від сенсорної поверхні, генерується внаслідок резонансної взаємодії між плазмонними хвилями на поверхні плазмонопідтримуючого металу та *p*-поляризованою електромагнітною хвилею світла, що падає на досліджувану ділянку. Величина цього сигналу залежить від оптичних характеристик прилеглого середовища та молекулярних взаємодій у тонкому шарі поблизу поверхні плазмонопідтримуючого шару. Іншими словами, метод ППР спирається на зміни показника заломлення середовища, а також на зміни, пов'язані зі зв'язуванням аналіту з елементом хімічного розпізнавання або біорозпізнавання на сенсорній підкладці.

Конфігурації зв'язку світлової хвилі у ППР-пристроях поділяються на три категорії: на основі призми, дифракційної ґратки та хвилеводу. Схема на основі призми, відома як конфігурація Кречмана, – найпоширеніша завдяки своїй високій чутливості, простоті експлуатації та невеликій вартості.

Можливість виявлення газів та біомолекул у реальному часі за допомогою методу ППР вперше продемонстровано ще в 1983 році [5]. Перший комерційний SPR-інструмент (VIAcore), випущений компанією Pharmacia Biosensor у 1990 році. На сьогодні реалізовано вже багато приладів на ППР для вимірювання різноманітних біомолекулярних взаємодій [1, 2], у тому числі розроблена в Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України серія приладів «Плазмонтест» кутового типу з показником заломлення призми 1,61 [6].

Робота присвячена комп'ютерному моделюванню тонкоплівкових підкладок Au/Nb₂O₅ для сенсорних пристроїв на поверхнево-плазмонному резонансі (ППР). Розглянуто тонкоплівкові структури з підсиленням чутливості нанометровими шарами діелектрика та хвилеводні структури на металевому підшарі для застосувань в сенсорах для рефрактометрії та біосенсорики. Показано, що розраховані та практично реалізовані авторами ППР-сенсори на підкладах Au/Nb₂O₅ з шарами діелектрика нанометрової товщини мають значно вищу чутливість, ніж ППР-сенсори на плівках Au.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсор, рефрактометр, комп'ютерне моделювання, біосенсор.

© Т.С. Лебедева, П.Б. Шпильовий, 2024

«Серцем» будь-якого сенсорного пристрою на ППР є сенсорна підкладка, яка, як правило, складається з пластини зі скла, коефіцієнт заломлення якого відповідає коефіцієнту заломлення скла призми, осадженого на скляну пластину плазмоніпідтримуючого шару металу, як правило, золота, та додаткових шарів з різних матеріалів, у тому числі наноструктурованих, які дають змогу підвищити чутливість ППР-досліджень та/або забезпечити протікання хімічної або біохімічної реакції між рецептором та досліджуваною речовиною.

Дана робота присвячена моделюванню та реалізації сенсорних підкладок для ППР-пристроїв, у тому числі з підсиленням чутливості шаром діелектрика та хвилеводними структурами на металевому підшарі (ХСМП). Особливу увагу приділено роботам, проведеним у цих напрямках в Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, а саме – з ППР-підкладок з плазмоніпідтримуючою плівкою золота, з ППР-підкладок Au/Nb₂O₅ з підсиленням чутливості додатковим шаром Nb₂O₅ нанометрової товщини та по сенсорними підкладкам з хвилеводним шаром Nb₂O₅.

Звичайний ППР-сенсор, який функціонує на одній тонкій плівці Au, або іншого плазмоніпідтримуючого металу, може підтримувати лише один тип коливань електромагнітного поля, який пов'язаний з вільними зарядами у металі на межі розділу метал-діелектрик і називаються поверхневими плазмонними. Коли поверх металу наноситься додатковий шар діелектрика товщиною менше хвилеводної, змінюється розподіл енергії електричного поля поверхневого плазмона, енергія електромагнітної хвилі буде концентруватись не біля поверхні металу, а в області з високим показником заломлення, а отже можна очікувати вищих значень чутливості такого сенсора [7]. Коли товщина діелектрика перевищує деяке критичне значення, шар діелектрика починає працювати як хвилевод зі своїми власними модами, що призводить до появи хвилеводних мінімумів у кутовому спектрі відбиття багат шарової структури [8].

Положення мінімумів кривих відбиття у ППР сенсорах та хвилеводних сенсорах на металевому підшарі залежить від показника заломлення оточуючого середовища та оптичних характеристик додаткового поверхневого шару на поверхні структури. Це показує, що описані структури можуть бути застосовані як сенсорні підкладки для визначення показника заломлення (для рефрактометрії), так і для дослідження характеристик накладеного шару рецептор-аналіт (для хімічної сенсорики та біосенсорики).

Тобто, в залежності від товщини діелектрика можуть бути реалізовані такі типи сенсорів:

- звичайний ППР-сенсор з плівкою золота без діелектрика, електричне поле в якому обмежене хвилею ППР на межі розділу метал-діелектрик;
- ППР-сенсор Au/діелектрик з товщиною діелектрика є меншою за критичну, в якому система може підтримувати плазмонний режим;
- хвилеводний сенсор Au/діелектрик, з товщиною діелектрика, достатньою для виникнення хвилеводних мод – система може функціонувати як хвилеводний сенсор на металевому підшарі.

Як приклад, на рис. 1 показано результат моделювання у середовищі MATLAB поведінки системи Au/Nb₂O₅ (для діелектрика з показником заломлення 2,3, при зміні товщини від 0 до 500 нм, при р-поляризованому світлі з довжиною хвилі 670 нм, у повітряному середовищі – рис. 1,а, та для діелектрика з показником заломлення 2,3, при зміні товщини від 0 до 300 нм, при р-поляризованому світлі з довжиною хвилі 670 нм, у воді – рис. 1,б).

Зі збільшенням товщини діелектрика мінімум ППР зміщується у бік більших значень кута і при подальшому збільшенні товщини зникає. Для системи Au/Nb₂O₅ існує область товщин Nb₂O₅ від 20 до 150 нм, де плазмонні моди більше не підтримуються системою, але оптична товщина недостатньо велика для того, щоб діелектрик працював як хвилевод. Коли оптична товщина діелектричної плівки досягає половини довжини хвилі падаючого світла, діелектрик починає працювати як хвилевод на моді TM1 і в спектрі з'являється мінімум відбиття. При подальшому збільшенні товщини діелектрика хвилеводна мода TM1 зникає, а потім, при його товщині близько 330 нм, виникає мода TM2.

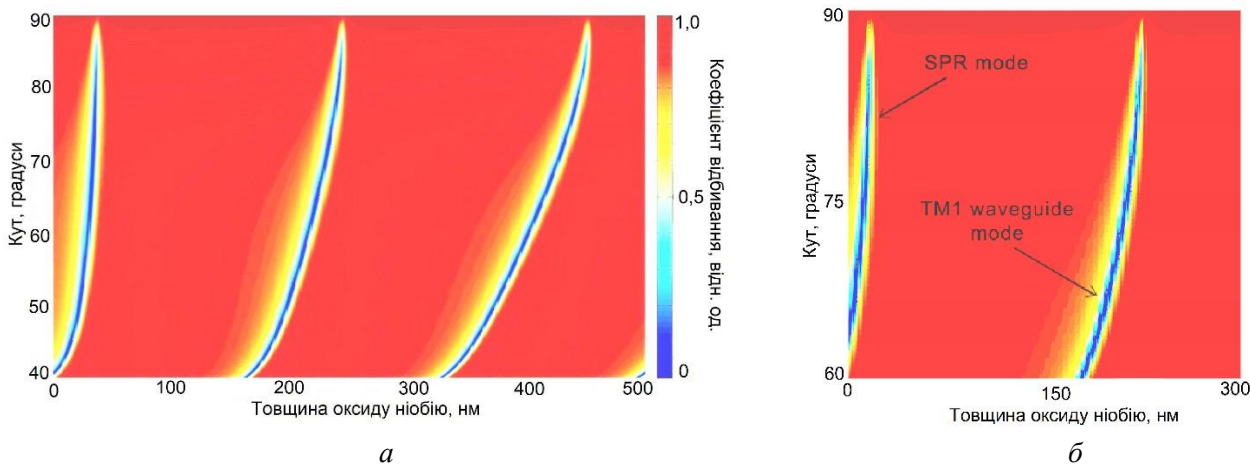


РИС. 1. Результат моделювання поведінки системи Au/Nb₂O₅ у середовищі MATLAB

Діелектричні хвильоводні структури у вигляді оптичних волокон або у вигляді планарних або смугових хвильоводів, здатних спрямовувати світло у певних режимах, існують вже багато десятиліть. Планарні оптичні хвильоводи (у тому числі хвильоводні сенсори на металевому підшарі) все ще є активною сферою досліджень для кількісного аналізу, прямого хімічного визначення речовин та процесів: вивчення супрамолекулярної архітектури поверхонь, а також для застосування в інтегрованих оптичних чіпах зв'язку [8]. Принцип дії оптичної хвильоводної спектроскопії базується на тому, що світло майже повністю поширюється всередині хвильоводної структури, але над поверхнею хвильоводу існує затухаюча частина оптичного поля (товщина якої – від сотень нанометрів до мікрон), яка сильно «відчуває» вплив зовнішнього середовища. Будь-яка зміна зовнішнього середовища, у тому числі зв'язування молекул аналіту на поверхні хвильоводу, викликає зміни у кутовому положенні резонансних мод (при монохромному освітленні) або у зсуві довжини хвилі резонансу (при широкосмуговому збудженні). Це схоже на прояв явища ППР, на якому працює цілий ряд високочувливих ППР- сенсорів.

Схема експериментального дослідження кутового положення мод структур метал-діелектрик показана на рис. 2,а. Кутове сканування проводиться при обертанні призми на кут φ .

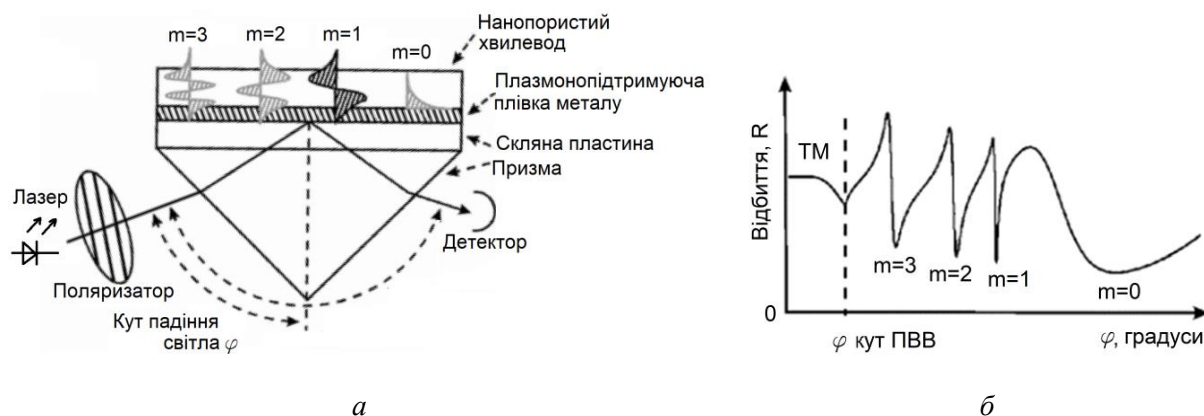


РИС. 2. а – схема експерименту для моніторингу оптичних мод хвильоводних структур з металевим підшаром; б – приклад розподілу інтенсивності відбиття власних мод хвильоводного шару для ТМ-поляризованої хвилі монохромного світла при товщині підшару алюмінію 40 нм

Поляризований лазерний промінь проходить через призму та напівпрозорий металевий шар до діелектричного (нанопористого) хвилеводного шару під кутом φ . Відбитий промінь знаходиться під кутом 2φ .

Вигляд розподілу інтенсивності відбиття мод структури плазмоніпідтримуючий шар металу-діелектрик, виконаний для p -, тобто ТМ-поляризованої хвилі монохромного світла показаний на рис. 2,б. Моді пронумеровано відповідно до порядку мод, мода ТМ0 відповідає поверхневій плазмонній моді, що поширюється на межі розділу метал-діелектрик, ТМ1, ТМ2, ТМ3 – відповідним хвилеводним модам.

2. Моделювання та розрахунки сенсорного відгуку датчиків на підкладках Au-Nb₂O₅

Для візуалізації кривих відбиття, очікуваних на кожному з типів сенсорних підкладок, попереднього визначення діапазону робочих кутів, теоретичної оцінки рефрактометричної та біосенсорної чутливості, використовували програму Winspall. Розрахунки кутової чутливості та роздільної здатності проводили у середовищі MATLAB за допомогою матричного методу.

Для оцінки характеристик датчиків ми використовували кутову чутливість S_φ , яку зазвичай визначають як відношення між зміщенням кута мінімуму ППР в градусах та зміною вимірюваного параметра, в нашому випадку показника заломлення n оточуючого середовища

$$S_\varphi = d\varphi/dn \quad (1)$$

та роздільну здатність R , яка визначається формою кривої відбиття сенсорної структури через повну ширину мінімуму кривої відбиття на половині максимуму інтенсивності (Full Width at Half Maximum – FWHM) як:

$$R = S_\varphi / FWHM. \quad (2)$$

Це відношення показує, на скільки одиниць змінюється $FWHM$ при зміні показника заломлення прилеглого шару на одиницю (ОПЗ). Значення роздільної здатності пропорційне межі виявлення – найменшій зміні показника заломлення, яку можна виміряти.

2.1. Моделювання та розрахунки для рефрактометричного сенсора з підкладкою Au/Nb₂O₅.

Для моделювання було взято сенсорні підкладки Au/Nb₂O₅, реалізацію яких для пристрою «Плазмонтест» ми втілили для підвищення механічної та хімічної стійкості, а також чутливості рефрактометричних вимірювань [9, 10]. На рис. 3 показано результат моделювання кривих заломлення для структур скло (1,61) – Nb (адгезійний шар, 2 нм) – Au (50 нм) – Nb₂O₅ – вода.

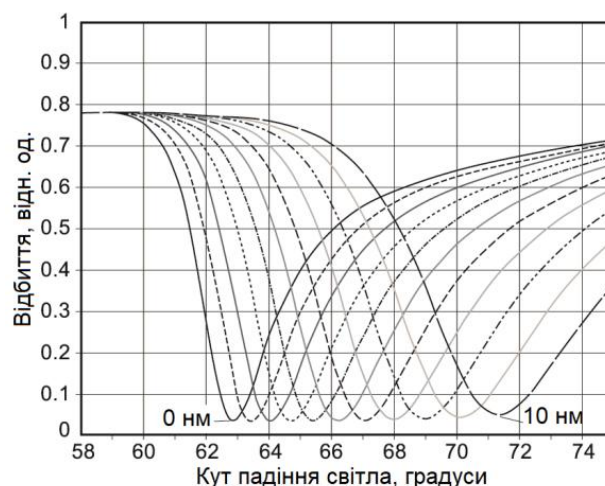


РИС. 3. Результат моделювання кривих заломлення для системи скло – Nb (адгезійний шар) – Au (50 нм) – Nb₂O₅ (товщина від 0 до 10 нм з кроком 1 нм) – вода

З даного рисунку видно, що коли товщина шару Nb₂O₅ змінюється від 0 до 10 нм, форма та кутове положення мінімуму кривих відбиття є прийнятними для рефрактометричних та біосенсорних досліджень ППР-сенсорами, зокрема, в пристроях «Плазмонтест» (робоча область кутів від 60° до 70°).

Проведено також розрахунки характеристик рефрактометричних сенсорів на ППР та ХСМП структурах Au/Nb₂O₅ у середовищі MATLAB за допомогою розробленої нами програми, базованої на матричному методі [9]. Характеристики шарів структур, взятих для розрахунку наведено в табл. 1.

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри шарів, взятих для розрахунку рефрактометричних характеристик

Номер шару	Матеріал	Дійсна частина показника заломлення	Уявна частина показника заломлення	Товщина шару, нм
1	Скло	1,61	0	Нескінченна
2	Золото	0,19	3,4	50
3	Nb ₂ O ₅	2,3	0	Змінна, 0–10 (рис. 3,а) Змінна, 150–210 (рис. 3,б)
4	Оточуюча рідина	Змінна, 1,33–1,40	0	Нескінченна

Результати розрахунків кутової чутливості S_ϕ та роздільної здатності R для ППР-сенсорів та хвильоводного сенсорів з підкладкою Au/Nb₂O₅ показано на рис. 4,а та 4,б, відповідно.

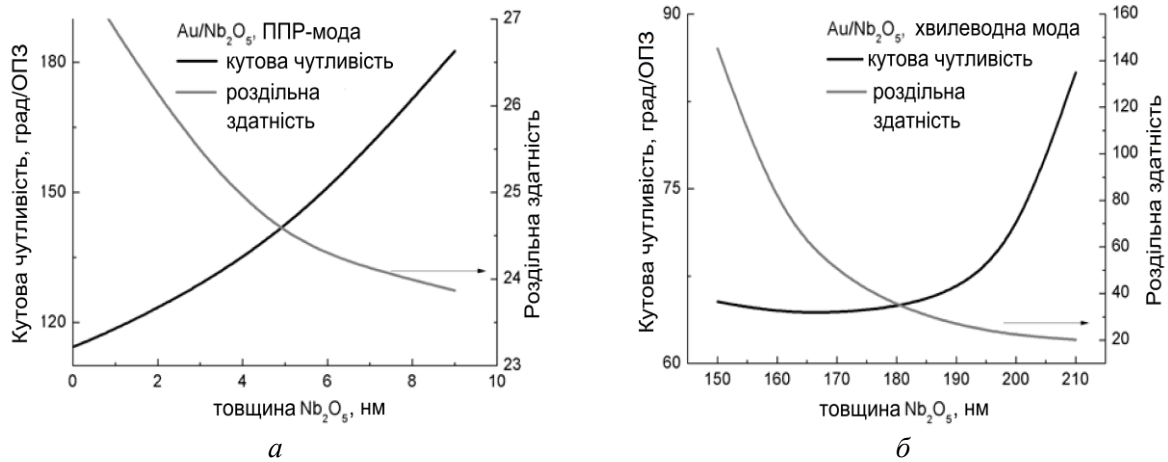


РИС. 4. Теоретичні залежності характеристик рефрактометричних сенсорів: а – з підкладкою Au-Nb₂O₅ від товщини шару Nb₂O₅ для ППР-моди; б – першої хвильоводної моди

Як бачимо з розрахунків, осадження додаткового шару оксиду поверх золотої півки призводить до значного збільшення кутової чутливості для режиму ППР. Кутова чутливість ППР сенсора з підкладкою Au/Nb₂O₅ зі збільшенням товщини Nb₂O₅ від 0 до 9 нм зростає від 114,3 до 182,6 град/ОПЗ, тобто в 1,6 рази.

Кутова чутливість хвильоводних мод для системи Au/Nb₂O₅ має невеликі мінімальні і відносно стабільні значення, коли товщина хвильоводного шару знаходиться у межах 150–200 нм, і зростає до 85 град/ОПЗ при товщині оксиду 210 нм (що менше, ніж для ППР-сенсора, навіть тільки з півкою Au). Роздільна здатність хвильоводного сенсора Au/Nb₂O₅ – висока на початку виникнення хвильоводної моди, але там кутова чутливість значно менша, ніж для ППР-сенсора. В зв'язку з цим, а також

з технологічними труднощами формування на плівці Au шару Nb_2O_5 товщиною більшою 10 нм, рефрактометричні сенсори з системою Au/Nb_2O_5 на хвилеводній моді ми вважаємо неперспективними.

Нами проведені дослідження з відпрацювання тонкоплівкової технології, реалізації та експериментальному дослідженню структур Au/Nb_2O_5 для ППР-сенсорів. Розроблена технологія включає магнетронне осадження адгезійної плівки Nb (1 – 2 нм) на скляну пластину, термічне осадження плівки Au (50 нм) та осадження покривного шару Nb (2 – 4 нм) в єдиному вакуумному циклі. Далі проводиться формування діелектричного шару оксиду ніобію (5 – 10 нм) термічним відпалом у термошафі при 450 °С. Більш детально технологію виготовлення описано в [9–11].

Експериментальні дослідження показали, що при товщині оксиду ніобію 6 нм (який забезпечує оптимальний робочий кут на наявному ППР-пристрої) кутова чутливість ППР-сенсора $Au-Nb_2O_5$ в 1,5 рази більша порівняно з ППР сенсором з одинарною плівкою Au [9, 10]. Експериментально визначена чутливість рефрактометричного ППР-сенсора Au/Nb_2O_5 є у відповідності з теоретично отриманими даними.

2.2. Моделювання та розрахунки для біосенсора з підкладкою $Au-Nb_2O_5$.

Біосенсорні вимірювання за допомогою SPR-сенсорів зазвичай проводяться наступним чином: поверх чутливої плівки встановлюється рідинна комірка, а поверхня сенсора покривається молекулами рецептора, здатними вибірково зв'язувати молекули специфічних білків аналіту. Після цього рідинну комірку заповнюють розчином з невідомою концентрацією молекул аналіту. Коли молекули аналіту з розчину іммобілізуються на поверхні сенсора, вони змінюють показник заломлення прилегло до сенсора шару і, відповідно, зміщують мінімум кривої відбиття ППР-сенсора. Під час іммобілізації показник заломлення прилегло до шару змінюється від показника заломлення розчину, що заповнює рідинну комірку (зазвичай близького до 1,33), до показника заломлення шару біомолекул при 100 % іммобілізації. Типова товщина прилегло до біошару становить одиниці нанометрів, а показник заломлення – порядку 1,4 – 1,5. Відомо, що для плівки Au (товщиною 45 – 50 нм) кутова залежність ППР-мінімуму від товщини накладеного біошару складає близько 0,1 град/нм, що й надає можливість широкого використання ППР на золотих плівках у біосенсоріці протягом останніх десятиліть [1–4]. Одним з методів підвищення чутливості ППР-сенсорів є накладання на поверхню золотої плівки додаткового діелектричного шару [7, 9, 10].

Для проведення моделювання ми вибрали накладений «біошар» товщиною 10 нм з показником заломлення 1,43, що приблизно відповідає одному шару білкової речовини (рис. 5).

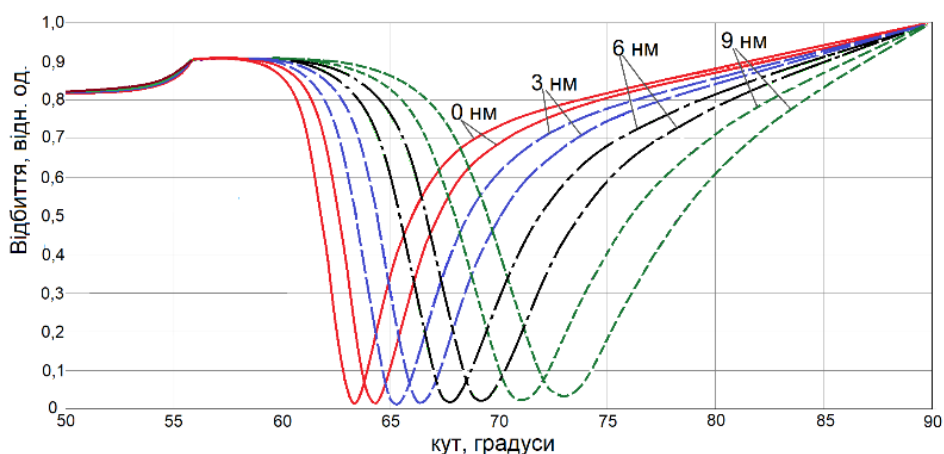


РИС. 5. Результати моделювання кривих відбиття для систем Au/Nb_2O_5 (0, 3, 6, 12 нм Nb_2O_5) без біошару та з накладеним біошаром

Отримані комп'ютерним моделюванням криві відбиття для системи Au/Nb₂O₅ (товщина шарів Nb₂O₅: 0, 3, 6, 12 нм) без біошару та з накладеним біошаром показані на рис. 5. Зсув кута мінімуму при накладенні біошару для них складає 0,97 град/10 нм, 1,32 град/10 нм та 2,4 град/10 нм, відповідно.

Моделювання показує, що для сенсорних підкладок Au/Nb₂O₅ чутливість ППП-сенсора значно підвищується з підвищенням товщини плівки Nb₂O₅ і можна отримати значне підсилення відгуку при проведенні біосенсорних досліджень.

Аналогічно розрахункам рефрактометричних характеристик (рис. 4) для систем Au/Nb₂O₅ були проведені розрахунки біосенсорних характеристик (рис. 6). При цьому біосенсорну кутову чутливість ми визначали як зсув кута мінімуму при зміні показника заломлення прилеглого до поверхні сенсора біошару товщиною 10 нм від 1,33 (без адсорбції біомолекул) до 1,50 (біошар заповнений біомолекулами повністю), водночас як показник заломлення оточуючої рідини залишається постійним.

Для моделювання біосенсорних характеристик ми брали наступну 5-шарову систему: 1 – скляна призма, 2 – металевий шар золота, 3 – діелектричний шар змінної товщини Nb₂O₅, 4 – накладений біошар товщиною 10 нм, 5 – оточуюча рідина. Оптичні властивості шарів наведені в табл. 2.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри шарів, взятих для розрахунку біосенсорних характеристик

Номер шару	Матеріал	Дійсна частина показника заломлення	Уявна частина показника заломлення	Товщина шару, нм
1	Скло	1,61	0	Нескінченна
2	Золото	0,19	3,4	50
3	Nb ₂ O ₅	2,3	0	Змінна, 0–10 (рис. 6, <i>а</i>) Змінна 150–210 (рис. 6, <i>б</i>)
4	Біошар	Змінна, 1,33–1,50	0	10
5	Оточуюча рідина	1,33	0	Нескінченна

Результати розрахунків показано на рис. 6.

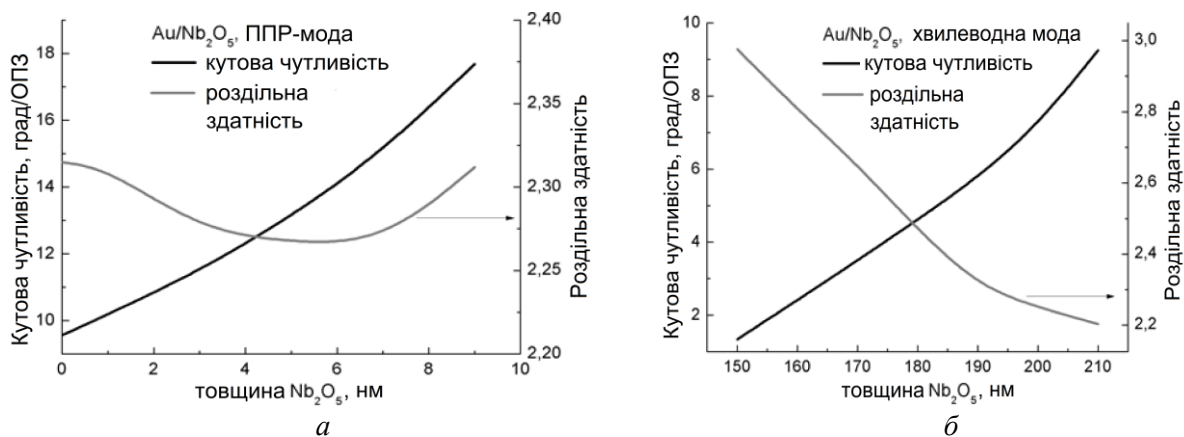


РИС. 6. Теоретичні залежності біосенсорних характеристик сенсорів: *а* – з підкладкою Au/Nb₂O₅ для ППП-моди; *б* – для першої хвильоводної моди

З рис. 6,*а* видно, що біосенсорна кутова чутливість системи Au/Nb₂O₅ у режимі SPR зі збільшенням товщини шару Nb₂O₅ від 0 до 9 нм зростає від 9,56 до 17,69 град/ОПЗ тобто, підвищується в 1,8

рази. Для хвилеводної моди ТМ1 у системі Au/Nb₂O₅ (рис. 6,б) зі збільшенням товщини оксидного шару від 150 нм до 210 нм біосенсорна кутова чутливість моди ТМ1 теж зростає з 1,34 до 9,25 град/ОПЗ, але це найвище значення менше, ніж для ППР на золотій плівці. Таким чином, для практичної реалізації з метою підвищення чутливості біосенсорних вимірювань перспективним, на наш погляд, є лише ППР-сенсор Au/Nb₂O₅.

Однак, як показали попередні розрахунки, надзвичайно перспективними з точки зору підвищення чутливості біосенсорних досліджень є хвилеводні сенсори з нанопористими діелектричними шарами, в яких сенсорний відгук залежить не тільки від поверхневого біошару, але й від зміни показника заломлення хвилеводного шару при висіданні біомолекул на внутрішніх стінках пор. Практична реалізація таких хвилеводних шарів (нанопористих шарів анодного оксиду алюмінію, оксиду ніобію, оксиду титану та ін. [8,13,14]). можлива при застосуванні особливих методів формування оксидних плівок, серед яких – анодне окислення плівок металу, осаджених у вакуумі на плазмонопідтримуючий шар. Саме в цьому напрямку ми бачимо розвиток наших майбутніх робіт.

Висновки

Розрахунки показали збільшення кутової чутливості як для рефрактометричних, та і для біосенсорних досліджень для режиму ППР для сенсорних підкладок Au/Nb₂O₅ у порівнянні з підкладках з плівкою золота.

Для рефрактометричних досліджень з підкладкою Au/Nb₂O₅ кутова чутливість ППР-сенсора зі збільшенням товщини Nb₂O₅ від 0 до 9 нм, зростає в 1,6 рази.

Для біосенсорних ППР-досліджень за умови накладення біошару з показником заломлення 1,5 товщиною 10 нм на підкладку Au/Nb₂O₅ зі збільшенням товщини шару Nb₂O₅ від 0 до 9 нм кутова чутливість ППР-сенсора у воді зростає в 1,8 рази.

Розроблена нами технологія виготовлення підкладок Au/Nb₂O₅ для ППР-сенсорів, яка включає вакуумне осадження адгезійної плівки Nb (1 – 2 нм), плазмонопідтримуючої плівки Au (50 нм) та покривного шару Nb (2 – 4 нм) в єдиному вакуумному циклі з наступним формуванням шару оксиду ніобію (5 – 10 нм) термічним відпалом 450 °С дала можливість практичної реалізації підкладок. Експериментальні дослідження, проведені на виготовлених нами підкладках Au/Nb₂O₅, підтвердили описані в даній роботі теоретичні розрахунки.

Розраховані та практично реалізовані нами сенсори на підкладках Au/Nb₂O₅ для ППР-досліджень є дешевими у виробництві, мають вищу чутливість, у зв'язку з винятковою хімічною і механічною стабільністю Nb₂O₅ можуть багаторазово використовуватись у досить агресивних середовищах.

Зазначимо, що попередні розрахунки показують, що надзвичайно перспективними з точки зору підвищення чутливості біосенсорних досліджень є хвилеводні сенсори з нанопористими діелектричними шарами. Практична реалізація таких хвилеводних шарів (нанопористих плівок анодного оксиду алюмінію, оксиду ніобію, оксиду титану та інших) можлива при застосуванні особливих методів осадження оксидних плівок, серед яких – анодне окислення плівок металу, осаджених у вакуумі на плазмонопідтримуючий шар. Саме в цьому напрямку ми бачимо розвиток наших майбутніх робіт.

Авторські внески.

Лебедева Т.С. – дослідження, розрахунки, узагальнення, написання оригінальної чернетки.
Шпильовий П.Б. – дослідження, концептуалізація.

Список літератури

1. Войтович И.Д., Корсунский В.М. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. Киев: Сталь, 2011. 532 с.
2. Schasfoort R. Handbook of Surface Plasmon Resonance. 2nd ed. Royal Society of Chemistry, 2017. Web. 14 Oct. 2022.

3. Dorozinska H., Dorozinsky G., Kachur N., Maslov V. Technology and Materials for Sensors Based on Surface Plasmon Resonance. *Recent Trends in Chem. and Mater. Sci.* 2021. **4**. P. 12–23. <https://doi.org/10.9734/bpi/rtcams/v4/14033D>
4. Mondal B., Zeng S. Recent advances in Surface Plasmon Resonance for biosensing applications and future prospects. *Nanophotonics in Biomedical Engineering*. 2020. P. 21–48. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-6137-52>
5. Liedberg B., Nylander C. Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*. 1983. **4**. P. 299–304.
6. Lebyedyeva T.S., Minov Y.D., Sutkovyi P.G., Frolov Y.O., Shpylovyy P.B., Starodub M.F. Development and Application of Devices Based on Surface Plasmon Resonance. *Cybernetics and Computer Technologies*. 2020. **1**. P. 62–73. <https://doi.org/10.34229/2707-451X.20.1.7>
7. Shalabney A., Abdulhalim I. Sensitivity-enhancement methods for Surface Plasmon sensors. *Lasers and Photonics Rev.* 2011. **5**. P. 571–606. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000009>
8. Knoll W., Azzaroni O., Duran H. Nanoporous thin films in optical waveguide spectroscopy for chemical analytics. *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. **412** (14). P. 3299–3315. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02452-8>
9. Biednov M., Lebyedyeva T., Shpylovyy P. Gold and aluminum based surface plasmon resonance biosensors: sensitivity enhancement. *Proc. SPIE 9506, Optical Sensors*, 95061P, 5 May 2015. <https://doi.org/10.1117/12.2177992>
10. Lebyedyeva T., Shpylovyy P., Frolov Y., Budnyk M. Development and manufacture of high-sensitivity SPR sensors based on Au/niobium oxide thin-film structures. 2020 *IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. Kyiv, Ukraine, 2020. P. 280–283. <https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088900>
11. Lebyedyeva T., Shpylovyy P., Frolov I. Applications of Nb Adhesive Nanolayers in Surface Plasmon Resonance Sensors. 2020 *IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Sumy, Ukraine, 2020. P. 01TFC19-1–01TFC19-4. <http://dx.doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309593>
12. Беднов М.В., Лебедєва Т.С., Шпильовий П.Б. Моделювання оптичних сенсорів з наноструктурованими покриттями. *Комп'ютерні засоби, мережі та системи*. 2014. **13**. С. 23–32. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/84826>
13. Lebyedyeva T., Kryvyi S., Lytvyn P. et al. Formation of Nanoporous Anodic Alumina by Anodization of Aluminum Films on Glass Substrates. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11** (203). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1412-y>
14. Lebyedyeva T., Frolov I., Skoryk M., Shpylovyy P. Development of a Controlled In Situ Thin-Film Technology for Porous Anodic Alumina-Based Nanostructures. In: Pogrebnjak A., Novosad V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2018. P. 129–137. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_13

Одержано 16.04.2024

Лебедєва Тетяна Станіславівна,кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Інституту кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, Київ,
<https://orcid.org/0000-0002-3860-0744>**Шпильовий Павло Борисович,**кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Інституту кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, Київ,
<https://orcid.org/0000-0003-1006-8263>

УДК 535.016

Т.С. Лебедєва, П.Б. Шпильовий *

Моделювання, розрахунок та реалізація підкладок Au/Nb2O5 для сенсорів на поверхнево-плазмонному резонансі*Інститут кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України, Київ** Листування: shpylovyy@gmail.com

Вступ. Серед інструментарію інформаційно-діагностичних технологій широке застосування мають сенсорні пристрої на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Основною частиною пристрою на ППР є сенсорна підкладка, яка складається з пластини зі скла, плівки плазмонопідтримуючого металу, як правило, золота, та додаткових шарів для підвищення чутливості досліджень. В залежності від тов-

щини додаткових діелектричних шарів можуть бути реалізовані такі типи сенсорів: звичайний ППР-сенсор з плівкою золота без діелектрика; ППР-сенсор Au/діелектрик з товщиною діелектрика є меншою за критичну, в якому система може підтримувати плазмонний режим; хвилеводний сенсор на металевому підшарі Au/діелектрик, при товщині діелектрика, достатньою для виникнення хвилеводних мод. Тонкоплівкова система Au/Nb₂O₅ – перспективна для створення сенсорних підкладок завдяки високому показнику заломлення Nb₂O₅, а також його винятковій хімічній та механічній стійкості.

Мета роботи. Дана робота присвячена комп'ютерному моделюванню, розрахункам робочих характеристик та реалізації сенсорних підкладок Au/Nb₂O₅ для ППР-пристроїв, у тому числі для розроблених в Інституті кібернетики імені В.М. Глушкова НАН України пристроїв серії «Плазмонтест». Розглянуто поведінку характеристик ППР-підкладок з плазмонопідтримуючою плівкою золота, ППР-підкладок з підсиленням чутливості додатковим шаром Nb₂O₅ нанометрової товщини та підкладок Au/Nb₂O₅ з хвилеводним шаром з Nb₂O₅ товщиною більше 150 нм. Проведені розрахунки як для рефрактометричних сенсорів на ППР, так і для біосенсорів.

Результати. Теоретичний аналіз проводився при комп'ютерному моделюванні в програмах WinSpall та розрахунках у середовищі MATLAB, з використанням рівнянь Френеля та матричного методу, що дозволило провести комплексний аналіз форми кривих відбиття, кутової чутливості, роздільної здатності та кутових діапазонів для сенсорів з різними діелектричними покриттями. Показано, що при товщині 0–10 нм структура Au/Nb₂O₅ буде працювати як ППР-сенсор з підвищеною чутливістю, а при товщині 150–210 нм – як хвилеводний сенсор на металевому підшарі. Але, як показали розрахунки, для практичної реалізації з метою підвищення чутливості біосенсорних вимірювань перспективним є лише ППР-сенсор Au/Nb₂O₅.

Проведені роботи по розробці тонкоплівкової технології, яка включає вакуумне осадження тонкоплівкової структури адгезійний Nb (1–2 нм), плазмонопідтримуючий Au (50 нм), Nb (3–5 нм) та термічний відпал (для окислення верхнього шару ніобію) дали можливість практичної реалізації підкладок Au/Nb₂O₅ для ППР-досліджень. Експериментальні дослідження показали, що при товщині шару оксиду ніобію близько 6 нм кутова чутливість рефрактометричного ППР-сенсора Au/Nb₂O₅ в 1,5 рази більша порівняно з ППР-сенсором з одинарною плівкою Au. Тобто, експериментально визначене підвищення кутової чутливості ППР-сенсора Au/Nb₂O₅ узгоджується з теоретично отриманими даними.

Висновки. Розрахунки показали збільшення кутової чутливості ППР-сенсорів для сенсорних підкладок Au/Nb₂O₅ у порівнянні зі звичайними підкладками з плівкою Au як для рефрактометричних (в 1,6 разів), так і для біосенсорних (в 1,8 разів) досліджень. Розраховані та практично реалізовані нами сенсори на підкладках Au/Nb₂O₅ для ППР-досліджень є дешевими у виробництві, мають вищу чутливість, у зв'язку з винятковою хімічною і механічною стабільністю Nb₂O₅ можуть багаторазова використовуватись у досить агресивних середовищах.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсор, рефрактометр, комп'ютерне моделювання, біосенсор.

UDC 535.016

Tetyana S. Lebyedyeva, Pavlo B. Shpylovyi *

Modeling, Calculation and Realization of Au/Nb₂O₅ Substrates for Surface Plasmon Resonance Sensors

V.M. Glushkov Institute of Cybernetics of the NAS of Ukraine, Kyiv

* Correspondence: shpylovy@gmail.com

Introduction. Sensor devices based on the surface plasmon resonance (SRP) phenomenon are widely used among the tools of information and diagnostic technologies. The main part of a device based on the surface plasmon resonance phenomenon is a sensor substrate, which consists of a glass plate, a film of plasma-supporting metal, usually gold, and additional layers to increase the sensitivity of the research. Depending on the thickness of the additional dielectric layers, the following types of sensors can be implemented: a conventional SPR sensor with a gold film without a dielectric; an Au/dielectric SPR sensor with a dielectric thickness less than the critical one, in which the system can maintain the plasmonic mode; a waveguide sensor on a metal sublayer, with a

dielectric thickness sufficient for the emergence of waveguide modes. The Au/Nb₂O₅ thin-film system is promising for creating sensor substrates due to the high refractive index of Nb₂O₅ and its exceptional chemical and mechanical resistance.

The purpose of the work. This work is devoted to computer modelling, calculation of performance characteristics and implementation of Au/Nb₂O₅ sensor substrates for SPR devices, including the Plasmontest series devices developed at the Institute of Cybernetics of the National Academy of Sciences of Ukraine. The behaviour of the characteristics of the SPR substrates with a plasma-supporting gold film, SPR substrates with sensitivity enhancement by an additional layer of Nb₂O₅ of nanometre thickness and with a waveguide layer of Nb₂O₅ thickness more than 150 nm are analysed. Calculations were performed for both refractive sensors on SPR and biosensors.

Results. The theoretical analysis was carried out by computer modelling in Winspall and calculations in MATLAB using the Fresnel equations and the matrix method, which allowed a comprehensive analysis of the shape of the reflection curves, angular sensitivity, resolution and angular ranges for sensors with different dielectric coatings. It is shown that at a thickness of 0-10 nm, the Au/Nb₂O₅ structure will work as a SPR sensor with increased sensitivity, and at a thickness of 150-210 nm as a waveguide sensor on a metal sublayer. But, as calculations have shown, only the Au/Nb₂O₅ SPR sensor is promising for practical implementation to increase the sensitivity of biosensor measurements.

The work carried out on the development of thin-film technology, which includes vacuum deposition of a thin-film structure of adhesive Nb (1–2 nm), plasma-supported Au (50 nm), Nb (3–5 nm) and thermal annealing (to oxidise the top layer of niobium), made it possible to implement Au/Nb₂O₅ substrates for SPR studies. Experimental studies have shown that the angular sensitivity of the Au/Nb₂O₅ refractometric SPR sensor is 1.5 times higher than that of a SPR sensor with a single Au film at niobium oxide layer thickness of about 6 nm. Thus, the experimentally determined increase in the angular sensitivity of the Au-Nb₂O₅ SPR sensor is consistent with the theoretical data.

Conclusions. Calculations have shown an increase in the angular sensitivity of SPR sensors for Au/Nb₂O₅ sensor substrates compared to conventional Au film substrates for both refractometric (1.6 times) and biosensor (1.8 times) studies. The sensors on Au/Nb₂O₅ substrates for SPR studies, which we have designed and practically implemented, are cheap to manufacture, have higher sensitivity, and due to the exceptional chemical and mechanical stability of Nb₂O₅, can be used repeatedly in rather aggressive environments.

Keywords: computer modelling, surface plasmon resonance, sensor, refractometer, biosensor.