

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Andrius
PAULAUSKAS

Hibridinių metalų ir dielektrikų nanostruktūrų tyrimas visiško vidaus atspindžio elipsometrijos metodu

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Gamtos mokslai,
Fizika N002

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2013– 2019 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Zigmas Balevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002)

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Nariai:

Prof. habil. dr. Artur Medvids (Rygos technikos universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Dr. Raimondas Petruškevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Disertacija ginama viešame posėdyje 2019 m. rugsėjo mėn. 13 d. 15 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, LT-10257 Lietuva.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Andrius
PAULAUSKAS

Total internal reflection ellipsometry in metal and/or dielectric hybrid nanostructures

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Physics N002

VILNIUS 2019

The dissertation was written between 2013 and 2019 at Center for physical science and technology.

Academic supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Zigmas Balevičius (Center for physical science and technology, natural sciences, physics – N 002)

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius university, natural sciences, physics – N 002).

Members:

Prof. Habil. Dr. Artur Medvids (Riga technical university, natural sciences, physics – N 002);

Dr. Raimondas Petruškevičius (Center for physical sciences and technology, natural sciences, physics – N 002);

Prof. Habil. Dr. Valdas Sirutkaitis (Vilnius university, natural sciences, physics – N 002);

Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas technology university, natural sciences, physics – N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 15:00 on 13th of September 2019 in room D401 of Center for physical science and technology.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, LT-10257 Lithuania.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius university, Center for physical sciences and technology, as well as on the website of Vilnius university: www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendoriu

Optiniai jutikliai šiuo metu vis plačiau taikomi įvairių dujų ar biomolekulių paviršinių procesų monitoringui [1–3]. Optiniai metodai nereikalauja fizinio ar elektrinio kontakto su bandiniu. Dėl to optiniai metodai yra neardantys ir neinvaziniai, kas svarbu nanometrinių darinių struktūroms, realaus laiko matavimams, dujų, cheminiams bei biologiniams tyrimams. Viena dažniausiai paplitusių optinių konfigūracijų naudojamų realaus laiko nedestrukciniams matavimams yra visiško vidaus atspindžio konfigūracija [4]. Ši optinė schema leidžia tiesiogiai registruoti optinį signalą nuo paviršiaus ant kurio vyksta tiriamasis procesas. [5]. Visiško vidaus atspindžio konfigūracija taip pat naudojama ir plačiai paplitusiame paviršiaus plazmonų rezonanso pagrindu veikiančiame metode [6], reflektometrijoje [7], interferenciniuose matavimuose [8], infraraudonojoje spektroskopijoje [9]. Spektrinė elipsometrija taip pat yra naudojama visiško vidaus atspindžio konfigūracijoje ir dažniausiai vadinama visiško vidaus atspindžio elipsometrija (VVAE) [10] arba paviršiaus plazmonų rezonanso elipsometrija (PPRE). VVAE pasižymi dideliu jautrumu paviršiaus optinių savybių pokyčiams ir naudojama kaip sensorinė matavimo sistema. VVAE metodas yra labiau informatyvus, lyginant su tradiciniais atspindžio-pralaidumo metodais, parentais tik intensyvumo matavimais, nes analizuojant šviesos poliarizacijos pokyčius vienu metu matuojama atsispindėjusių bangų amplitudė ir fazių skirtumas. VVAE metodo sujungimas su plazmoniniais efektais į vieną optinę schema duoda itin didelį jautrumą faziniuose matavimuose (dėl plazmoninės bangos elektrinio lauko lokalizacijos ties paviršiumi) ir plačias elipsometrijos analizės galimybes, kas padaro šį metodą jautresnį nei pavienis paviršinių plazmonų rezonansas (PPR) ar spektrinė elipsometrija. Plazmoninio efekto žadinimui reikalingi ploni metalų sluoksniai (dažniausiai naudojamas auksas arba sidabras). Stiklo prizmės panaudojimas VVAE ne tik užtikrina visiško vidaus atspindžio sąlygą ar sužadina paviršinių plazmonų poliaritonų (PPP) bangas, bet ir išvengiama

tiesioginio šviesos spindulių sklidimo per vandenines terpes, kas ženkliai padidina signalo ir triukšmo santykį biojutiklių taikymuose. Reikėtų pažymėti, kad didžiausias skirtumas tarp PPR pagrindu veikiančių biojutiklių ir VVAE naudojant plazmonines bangas yra tas, kad PPR registruoja tik p-polarizacijos intensyvumą, tuo tarpu VVAE paremta p- ir s- polarizacijų atspindžių amplitudžių santykio Ψ ir fazių skirtumo Δ analize. Padidėjęs elipsometrinio parametro Δ jautrumas VVAE konfigūracijoje kampams didesniems nei kritinis kritimo kampas yra vienas pagrindinių šio metodo ypatumų, kuris pasireiškia ir be metalų sluoksnių, o ypač sustiprėja naudojant plazmoninį efektą.

Gana mažai mokslinių publikacijų yra skirtos dielektrinių sluoksnių struktūrų taikymams optinių jutiklių srityje naudojant VVAE metodą [11]. Buvo parodyta, kad pavienių dielektrinių sluoksnių panaudojimas visiško vidaus atspindžio konfigūracijoje duoda optinio signalo sustiprinimą dėl daugkartinio visiško atspindžio sąlygos [12–14].

Šis disertacinis darbas yra skirtas praplėsti VVAE metodo taikymo galimybes optinių jutiklių technologijose daugiasluoksniams fotoniniams struktūroms generuojančioms hibridines Tammo plazmonų poliaritonų – paviršiaus plazmonų poliaritonų hibridines modas. Taip pat panaudoti daugiasluoksnes dielektrines struktūras optinio signalo sustiprinimui biomolekulių detekcijai.

Darbo tikslai

Šio disertacinio darbo tikslas buvo išplėsti visiško vidaus atspindžio elipsometrijos metodo galimybes taikant skirtingus plazmoninius sužadinius, tokius kaip Tammo plazmonus poliaritonus (TPP) bei hibridinius Tammo-paviršiaus plazmonus poliaritonus (TPP-PPP). Taip pat VVAE metodas buvo taikomas riboje dielektrikas/dielektrikas, siekiant išnaudoti dielektrinių dangų biologinį suderinamumą su baltymų molekulėmis tais atvejais, kai metalų sluoksnių paviršiai negali būti naudojami. Pagrindinė tyrimų

dalis buvo susijusi su hibridinio TPP-PPP režimo generavimu VVAE konfigūracijoje ir šių modų taikymu plazmoniniuose jutikliuose su medžiagomis, kurios keičia metalo sluoksnio laidumą.

Daugiausia dėmesio skirta:

- Ištirti gyvsidabrio sočiųjų garų ir aukso paviršiaus sąveikos įtaką paviršinių plazmonų rezonanso pagrindu veikiančio jutiklio optiniam atsakui bei amalgamos sluoksnio procentinės sudėties nustatymui;
- Ištirti hibridinio TPP-PPP režimo TPP ir PPP rezonansų sąveikos stiprumo pokytį dėl susiformavusios Hg/Au amalgamos, kuri keičia sluoksnio laidumą, tokiu būdu ženkliai įtakojant suminę jutiklinio sluoksnio dielektrinę funkciją;
- Ištirti gyvsidabrio garų adsorbcijos ant aukso paviršiaus kinetines savybes, panaudojant hibridinį TPP-PPP režimą VVAE konfigūracijoje ir parodyti šio hibridinio sužadavimo privalumus plazmoninių jutiklių kūrime;
- Įvertinti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų daugiasluoksnės struktūros įtaką elipsometriniams parametrams Ψ ir Δ bei optiniam atsakui visiško vidaus atspindžio konfigūracijoje ir parodyti tokių sluoksniuotų struktūrų privalumus bei panaudojimo galimybes optiniuose biojutikliuose.

Darbo uždaviniai

- Sukurti adekvatų optinį modelį naudojant Bruggeman efektyvios terpės artinio (ETA) metodą bei atsižvelgiant į paviršiaus šiurkštumą nehomogeniškiems paviršiams, kuriuose yra gyvsidabrio ir aukso atomų, susidariusių pradinėse amalgamos formavimo stadijose;
- Sužadinti fotoninio kristalo (FK)/aukso sluoksnio struktūroje hibridinę TPP-PPP plazmoninę modą VVAE konfigūracijoje;
- Palyginti pavienio PPR, pavienio TPP ir hibridinių TPP-PPP režimų jautrumus gyvsidabrio garų detekcijai bei

- susiformavusios amalgamos struktūrai;
- Ištirti hibridinio TPP-PPP režimo sąveikos stiprumą analizuojant TPP ir PPP komponentų dispersinių kreivių tarpusavio stūmą;
 - Sukurti daugiasluoksnį optinį modelį, kuris pakankamai gerai aprašytų gyvsidabrio atomų įsiskverbimą į aukso sluoksnį ir tolimesnį amalgamos formavimąsi;
 - Pritaikyti hibridinį TPP-PPP režimą kaip jutiklio zondą realaus laiko amalgamos struktūros susidarymui sensorinio aukso sluoksnio paviršiuje;
 - Atlikti elipsometrinių parametrų VVAE konfigūracijoje optinio atsako modeliavimą siekiant rasti optimalų jautrumą $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų daugiasluoksnėse struktūrose;
 - Nustatyti nanolaminatų struktūros storį bei lūžio rodiklių dispersijas;
 - Eksperimentiškai išmatuoti elipsometrinių parametrų kitimą laike galvijų serumo albumino (GSA) baltymų sąveikos metu su (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) sluoksnio paviršiumi;
 - Įvertinti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų panaudojimo galimybes biojutiklių taikymuose.

Mokslinis naujumas

Eksperimentiniai optiniai tyrimai, atlikti šiame disertaciniame darbe, susiję su sparčiai besivystančia plazmonikos bei optinių dujų ir biojutiklių sritimi. Šių optinių tyrimų pagrindinis naujumas - tai pirmą kartą VVAE konfigūracijoje pritaikytas spektrinės elipsometrijos metodas hibridinio Tammo plazmono poliaritono - paviršiaus plazmono poliaritono režimo generavimui ir tyrimui. Aukso/gyvsidabrio amalgamos susidarymo savybės ir gyvsidabrio atomų įsiskverbimas į aukso sluoksnį buvo nustatomi panaudojant eksperimentinius VVAE duomenis ir daugiasluoksnį modelį su gradientiškai kintančiu lūžio rodiklio profiliu amalgamos sluoksnyje.

Aukso/gyvsidabrio amalgamos formavimasis taip pat buvo naudojamas keisti aukso sluoksnio dielektrinę funkciją dėl laidumo pokyčių, kas įtakoja TPP ir PPP rezonansų sąveikos stiprumą hibridinėse TPP-PPP modose. Tokiu būdu, buvo galima tirti fundamentines hibridinių plazmoninių modų savybes analizuojant jų dispersines kreives.

Buvo parodyta, kad Bruggeman ETA modelio taikymas realaus laiko VVAE spektrų matavimams leidžia patikimai įvertinti neorganinių struktūrų, pvz., aukso/gyvsidabrio amalgamos, procentinę sudėtį. Pažymėtina, kad gyvsidabrio sąveika su auksu daugeliu atvejų padidina aukso paviršiaus šiurkštumą. Tai sukelia papildomų sunkumų optinio atsako analizėje dėl padidėjusios šviesos sklaidos. Atlikti tyrimai parodė, kad VVAE metodo ir ETA taikymas gali išspręsti šią problemą.

Spektroskopinis dinaminis VVAE metodas buvo naudotas realiu laiku registruoti GSA sluoksnio formavimąsi ant funkcionalizuotų $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų paviršių. Pritaikant VVAE metodą biosensorikoje, panaudojus daugiasluoksnius dielektrinius $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų padėklus, atsiranda galimybė sukurti optinius biojutiklius, pasižyminčius pažangiomis savybėmis, kai metalinių paviršių panaudojimas nepageidaujamas. Padidėjęs elipsometrinių parametrų jautrumas, ypač elipsometriniam parametrai Δ , gali būti paaiškinamas daugkartiniu šviesos bangų atspindžiu visiško vidaus atspindžio konfigūracijoje. Šie tyrimai parodė, kad bisluoksnių skaičius ir storis turi pastebimą įtaką tokių optinių biojutiklių optinio signalo jautrumui.

Ginamieji teiginiai

- Spektroskopinis realaus laiko visiško vidaus atspindžio elipsometrijos metodas, kuriame panaudotas Bruggeman efektyvios terpės artinys, leidžia nustatyti aukso-gyvsidabrio amalgamos paviršiaus sudėties pokyčius realiu laiku.

- Hibridinė moda sudaryta iš Tammo ir paviršinių plazmonų poliaritonų sužadinių leidžia nustatyti aukso sluoksniu paviršiuje susiformavusios gyvsidabrio-aukso amalgamos procentinės sudėties profilį. Šis metodas pagrįstas dispersinių kreivių stūmos reiškiniu, atsirandančiu dėl aukso sluoksniu laidumo pokyčio jutiklio paviršiuje.
- Visiško vidaus atspindžio elipsometrijos konfiguracijoje elipsometrinių parametrų $\Delta(\lambda)$ ir $\Psi(\lambda)$ optinio atsako jautrumą, vykstant baltymų adsorbcijai, galima padidinti, pakeičiant pavienį ZnO sluoksnį į tokio pat storio daugiasluoksnię $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ periodinę struktūrą.

Disertacijos sandara

Disertacija parašyta anglų kalba, ją sudaro: įvadas, literatūros apžvalga, naudotos įrangos ir matavimo metodikų aprašymai, rezultatų apibendrinimas, išvados, cituotos literatūros sąrašas, mokslinių darbų disertacijos tema sąrašas, trumpiniai ir pagrindiniai žymėjimai, santrauka lietuvių kalba.

Autoriaus įnašas

Disertacijos autorius atliko elipsometrinius matavimus gyvsidabrio sorbcijos eksperimentuose, prisidėjo prie biojutiklių tyrimo eksperimentų, dalyvavo rezultatų analizės bei duomenų pateikimo procesuose: optinio atsako modeliavimas, rankraščio ruošimas bei maketavimas, atsakymų formavimas į straipsnių recenzentų klausimus.

1. Literatūros apžvalga

Pirmame skyriuje pateikiamos pagrindinės žinios apie elipsometrijos metodą, atskirai išskiriama VVAE konfigūracija, kuri yra pagrindinis tyrimo metodas šiame darbe. Taip pat aprašomos paviršinės plazmoninės bangos, fotoniniai kristalai bei hibridinės plazmoninės modos egzistuojančios FK/metalo riboje. Aptiriamos tokių daugiasluoksnių fotoninių struktūrų su metalais ir be jų galimybės optinių jutiklių taikyme.

1.1 poskyryje pateikiamas elipsometrijos metodikos aprašymas, o 1.2 poskyryje pateikiami matematinio modelio sudarymo principai bei šio modelio pritaikymas elipsometrinių duomenų apdorojimui ir analizei.

1.3 poskyryje aprašoma visiško vidaus atspindžio elipsometrija, jos privalumai ir trūkumai, o 1.4 poskyryje - visiško vidaus atspindžio susidarymo sąlygos bei elektromagnetinio lauko elgsena paviršių riboje.

1.5 poskyryje aprašomas paviršinių plazmonų rezonanso reiškinys, kuris stebimas dielektriko ir laidininko sandūros riboje. 1.5.1 poskyryje pristatomi tūriniai plazmonai, 1.5.2 poskyryje paviršiniai plazmonų poliaritonai, o 1.5.3 poskyryje aprašoma PPR dispersija ir rezonansinės sąlygos. PPR rezonanso sąlygos stipriai priklauso nuo paviršiumi besiribojančių medžiagų dielektrinių konstantų. Net ir esant mažam dielektrinių konstantų pokyčiui rezonansinės sąlygos ženkliai keičiasi. Tai pasireiškia kaip atspindžio minimumo padėties kitimas spektre, skirtas plazmoninių sužadinių aprašymui.

1.5.4 poskyryje apžvelgiami FK, jų pagrindinės savybės ir gaminimo metodai. Padengus vienmatį fotoninį kristalą plonu laidininko sluoksniu, FK ir metalo sandūroje, generuojami Tammo plazmonai poliaritonai, kurie aprašomi 1.5.5 poskyryje.

1.6 poskyryje aprašomas PPR ir elipsometrijos metodikų sujungimas į vieną – visiško vidaus atspindžio elipsometriją. Metodu apjungimas leidžia pasiekti ženkliai didesnę jautrumą lyginant su pavieniu PPR ar spektrine elipsometrija. Taip yra dėl to, jog elipsometrija leidžia detektuoti fazės pokytį, kurios kitimas atspindžio

metu yra didesnis nei amplitudės. Žadinant PPR bangas elektromagnetinis laukas stipriai lokalizuojamas paviršiuje, todėl optinio atsako pokytis stebimas nanometrų ar net angstromų storio paviršiaus sluoksniuose. VVAE metodika išnaudoja elipsometrijos metodo fazinius ir amplitudinius matavimus ir tuo pat metu signalas sustiprinamas PPR banga. Dėl šios priežasties VVAE metodika taikoma monosluoksniu susidarymo realaus laiko matavimams.

1.7 poskyryje pateikiami efektingi masės artiniai, kurie taikomi nehomogeniškų terpių efektyvios dielektrinės funkcijos skaičiavimams. Naudojant vieną iš artinių galima pakankamai gerai aprašyti paviršiaus nelygumus analizuojant PPR duomenis [15].

Paskutiniame pirmo skyrio 1.8 poskyryje aprašoma VVAE metodo taikymas optiniuose jutikliuose, skirtuose dujų bei biomolekulių detekcijai.

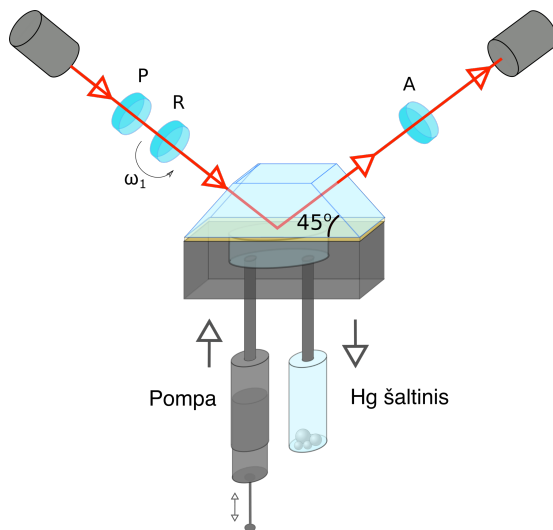
2. Medžiagos ir metodikos

Antrame skyriuje aprašomos darbe naudotos metodikos bei įranga. 2.1 poskyris skirtas darbe naudotos įrangos aprašymui. 2.1.1 poskyryje pateikiami J. A. Woollam gaminamų RC2 ir M2000X elipsometrų pagrindiniai parametrai ir techninės specifikacijos. 2.1.2. poskyryje pristatoma darbe naudota elipsometrinių duomenų analizės programinė įranga CompleteEase. Ši komercinė programinė įranga tiekama kartu su J. A. Woollam elipsometrais bei naudojama elipsometrų valdymui. Šios įrangos dėka galima lengvai ir patogiai atlikti realaus laiko elipsometrinių spektrų matavimus.

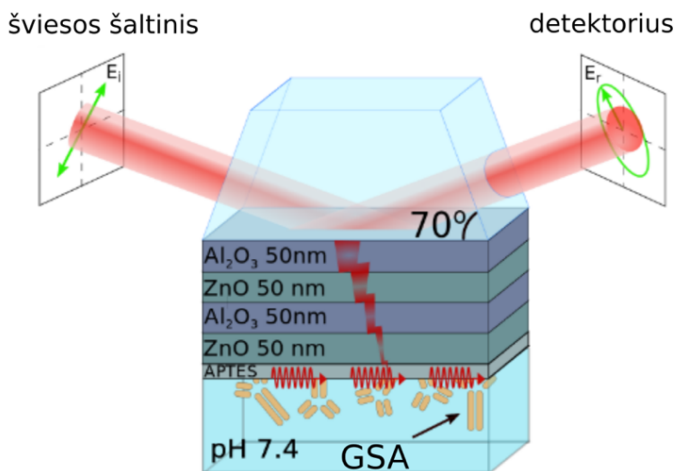
2.1.3 poskyrio poskyriuose pateikiami struktūrinės bandinių analizės metodai. 2.1.3.1 poskyryje – atominės jėgos, o 2.1.3.2 poskyryje – skenuojančios elektroninės mikroskopijos įrangų, pagrindinės techninės specifikacijos. 2.1.4 poskyryje pateikiamas optinių dangų garinimo įrangos aprašymas.

2.1.5 ir 2.1.6 poskyriuose pateikiamos atitinkamai gyvsidabrio detekcijos ir galvijų serumo albumino imobilizacijos eksperimentų principinės schemas, pavaizduotos 1 ir 2 paveiksluose. Darbe

naudojamų gyvsidabrio dujų įvedimui prie aukso paviršiaus naudota hermetinė kiuvetė. Kadangi gyvsidabris adsorbuojasi prie metalinių paviršių, kiuvetė buvo pagaminta iš teflono.



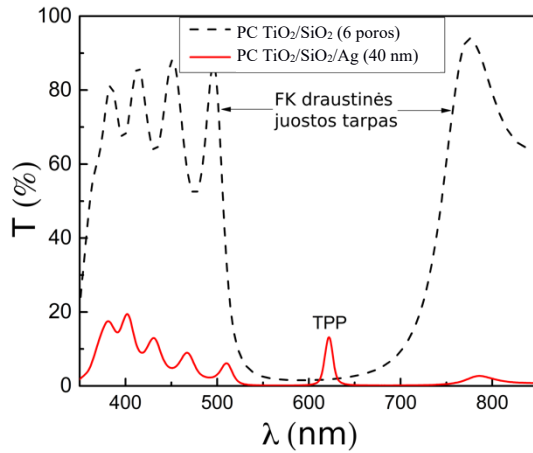
Pav. 1. Principinė visiško vidaus atspindžio elipsometrijos schema gyvsidabrio detekcijai.



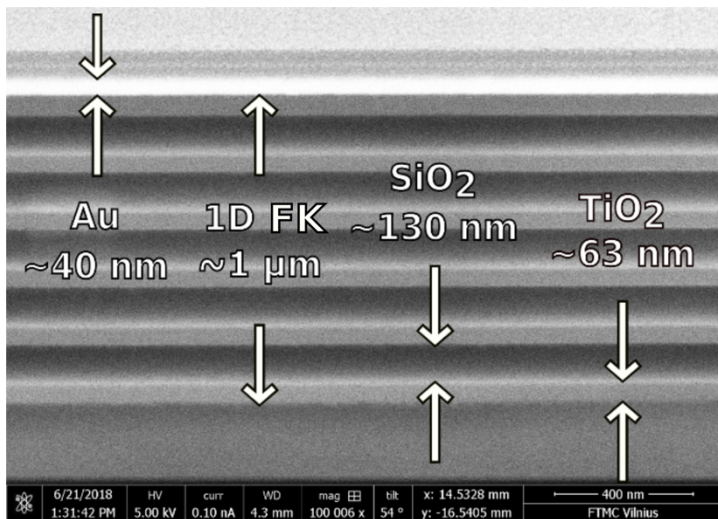
Pav. 2. Principinė galvijų serumo albumino imobilizacijos schema.

2.2 poskyryje pateikiami naudotos medžiagos ir bandinių paruošimo metodai. Gyvsidabrio šaltinio ir jo naudojimo ypatumai pateikti 2.2.1 poskyryje. Detaliam nanolaminatų paviršiaus funkcionalizavimo ir GSA adsorbcijos tyrimų pasiruošimui skirtas 2.2.2 poskyris, o sekancčiame, 2.2.3 poskyryje, pateikiamas imersinio skysčio bei BK7 stiklo optinių konstantų palyginimas.

2.2.4 poskyryje pateikiama bandinių, skirtų paviršinių plazmonų poliaritonų generavimui, paruošimas, o 2.2.5 poskyryje – Tammo plazmonų poliaritonų ir hibridinių PPP-TPP sužadintų bandinių paruošimo būdai. Ruošiant TPP bandinius pirmiausia pagaminamas vienmatis (1D) fotoninis kristalas iš keletos titano ir silicio oksidų porų. Sluoksnių storiai ir kiekis parenkami tokie, kad draustinė juosta susiformuotų regimojoje optinių dažnių srityje. Sluoksnių struktūriniai pakitimai pateikti 2.2.6 poskyryje. Padengus fotoninio kristalo paviršių plonu laidininko sluoksniu stebimas pralaidumo pikas draustinės juostos srityje (3 pav.). Šio piko buvimas patvirtina TPP būsenos sužadimą, numatytą modeliuojant tokią daugiasluoksnę fotoninę struktūrą. Modeliuojamos struktūros CompleteEase programinėje įrangoje su užduotais optiniais parametrais palyginimos su skenuojančios elektroninės mikroskopijos struktūriniu skerspjūvio vaizdą (4 pav.).

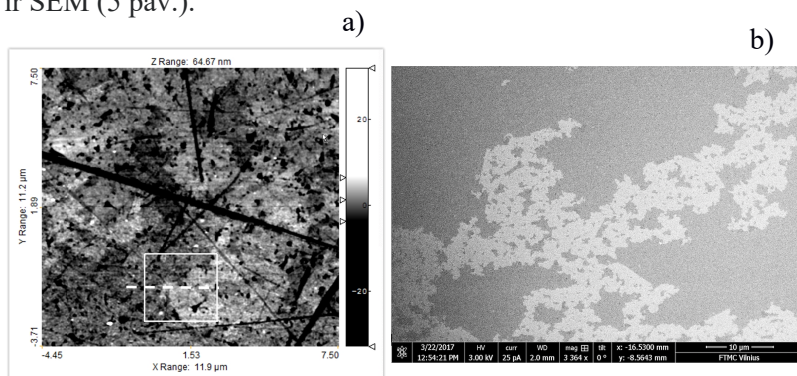


Pav. 3. Šešių porų fotoninio kristalo pralaidumo spektrai be papildomo plono 40nm sidabro sluoksnio ir su.



Pav. 4. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos viendimensinio fotoninio kristalo $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ struktūros su papildomu 40 nm aukso sluoksniu vaizdas.

Struktūriniai aukso sluoksnio pakitimai po sąveikos su gyvsidabriu buvo tiriami atominės jėgos mikroskopijos (AJM) ir skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM) metodais. Iš AJM vaizdo ir histogramos įvertintas susidariusios amalgamos 3,4 nm storis bei pastebėtas netolygus amalgamos pasiskirstymas paviršiuje (5 pav.). Nehomogeniško dendritinio tipo amalgamos susiformavimas stebimas ir SEM (5 pav.).



Pav. 5. Aukso paviršiaus a) AJM ir b) SEM vaizdai po sąveikos su gyvsidabriu.

2.3 poskyryje pateikiami detalios PPP, TPP, hibridinio PPP/TPP sužadinių sąveikos su gyvsidabriu ir GSA adsorbcijos ant nanolaminatų VVAE tyrimų techninės specifikacijos. Taip pat pateikiamos GSA ir buferinio tirpalo koncentracijų vertės. Be to, pateikiamos kai kurių pasirinkimų motyvacijos, pavyzdžiui: realaus laiko matavimuose stebimas $\Delta(\lambda)$ kitimas, nes šio parametro jautris yra didesnis nei $\Psi(\lambda)$ [12,14].

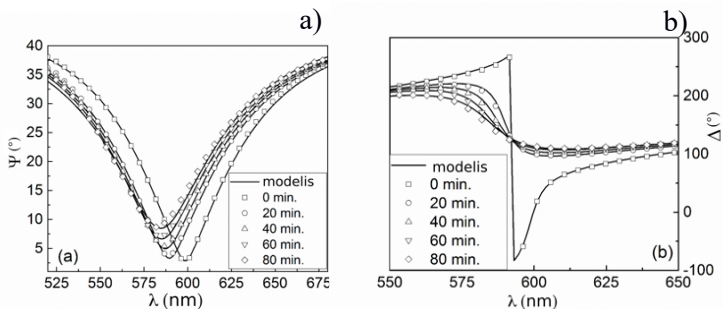
3. Rezultatai

Trečiame Skyriuje pateikiama eksperimentų eiga ir rezultatai. 3.1 poskyris skirtas gyvsidabrio formavimosi ant aukso sluoksnio tyrimų aprašymui. Poskyryje 3.1.1 poskyryje pristatomas gyvsidabrio detekcijos aktualumas, populiariausi detekcijos metodai (tarp jų ir šaltų garų absorbcijos spektroskopija) [16]. Taip pat apžvelgiamas

VVAE, TPP, PPP metodų panaudojimo galimybės gyvsidabrio detekcijai. 3.1.2 poskyryje argumentuojamas efektyvios terpės artinio naudojimas amalgamos sluoksnio modeliavimui. 3.1.3 poskyryje pristatomi gyvsidabrio adsorbcijos ir amalgamos formavimosi ant aukso paviršiaus eksperimentiniai rezultatai, o 3.1 poskyryje pateikiamos 3.1.4 poskyrio išvados.

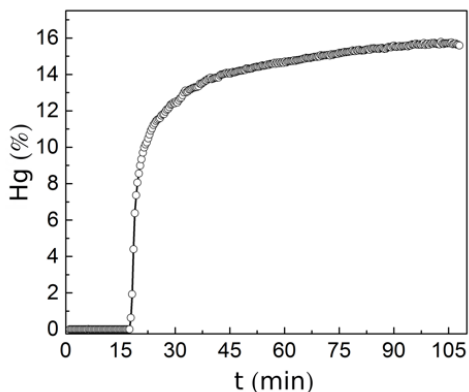
Atlikus realaus laiko amalgamos formavimosi ant aukso paviršiaus matavimus nustatyta, kad $\Psi(\lambda)$ elipsometrinio parametro minimumo padėtis pasislinko 16 nm trumpesnių bangų link, o atspindžio minimumas sumažėjo nuo 2° iki $5,5^\circ$ praėjus 80 min. nuo adsorbcijos pradžios. Toks pat plazmonų poliaritonų rezonanso padėties poslinkis spektre stebimas ir $\Delta(\lambda)$ parametru, o jo vertė sumažėjo nuo 360° iki 100° plazmoninio sužadavimo vietoje ties $\lambda=598$ nm (6 pav.).

Norint gauti susidariusios amalgamos sluoksnio procentinę sudėtį ir storį pirmiausia atlikta sistemos daugiasluoksnio modelio analizė. Modeliuojant daugiasluoksnę sistemą kaip BK7 stiklo prizmė/Cr/Au sluoksnis/oras, gauti sluoksnių storiai ir patikslintos optinės konstantos. Modeliuojant Au sluoksnį naudoti du Lorencio osciliatoriai ir Drude funkcija. Aukso sluoksniui gautas suderinimas sprendžiant atvirkštinį uždavinį buvo MSE=9 (vidutinė kvadratinė paklaida (angl. Mean square error)). Šios modeliuotos daugiasluoksnės sistemos optinio atsako suderinimas su eksperimentiniais elipsometriniais spektrais, sprendžiant atvirkštinį uždavinį, pateiktas 6 pav. (ištiesinė linija – suderinimas, eksperimentas – taškai). Sekančiame žingsnyje analizuota sistema po 80 min. aukso paviršiaus sąveikos su gyvsidabrio garais. Pasinaudojus Bruggeman ETA bei keliomis prielaidomis, iš kurių pasirinkta pirminė procentinė sudėtis (0,8 Au + 0,2 Hg) sąveikos pabaigoje, regresinės analizės būdu gauta, jog po 80 min. sąveikos aukso ir amalgamos sluoksnių storiai buvo atitinkamai $d=3,53$ nm ir $d=35,86$ nm. Fiksuojant šiuos storius, regresinė analizė atlikta dar kartą patikslinant procentinę sudėtį: 0,84 (Au) + 0,16 (Hg).



Pav. 6. VVAE konfigūracijos elipsometrinių parametru a) Ψ ir b) Δ eksperimentinės vertės ir teorinės kreivės skirtingiems gyvsidabrio adsorbcijos ant aukso paviršiaus laikams: \square - 0 min., \circ - 20 min., Δ - 40 min., ∇ - 60 min., \blacklozenge - 80 min.

Sukūrus jutiklinio sluoksnio modelius prieš ir po sąveikos, atlikta regresinė analizė visuose tarpiniuose amalgamos formavimosi laikuose leidžiant laisvai kisti aukso ir amalgamos sluoksnių storiams bei amalgamos procentinei sudėčiai. Iš procentinės sudėties kitimo laike (žr. 7 pav.) matyti, kad didžiausias pokytis vyksta per pirmąsias minutes, o praėjus 80 min. – pasiekiami sotį.

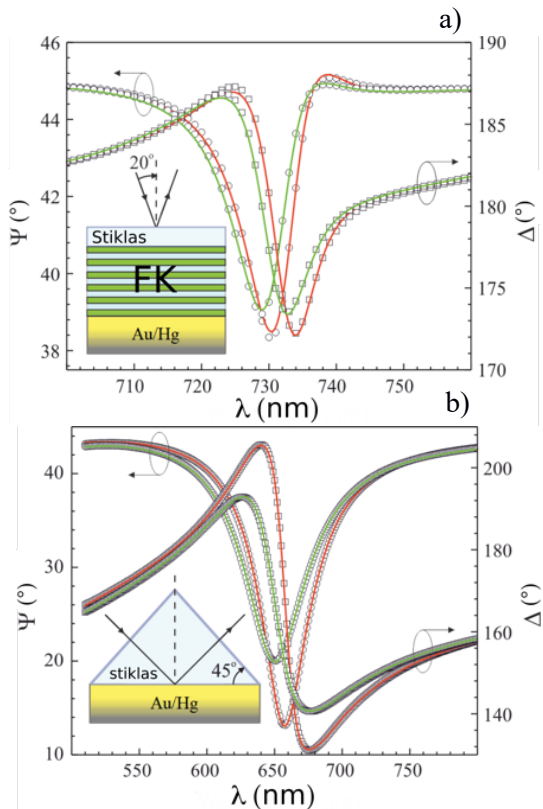


Pav. 7. Gyvsidabrio procentinės sudėties aukso paviršiuje priklausomybė nuo sąveikos su gyvsidabrio garais trukmės.

Norint atlikti detalesnę amalgamos formavimosi analizę buvo atlikti papildomi tyrimai su trimis bandiniais, kuriuose buvo galima generuoti PPP, TPP ar hibridinį PPP/TPP sužadinius. Šie tyrimai aprašyti 3.2 poskyryje. Pirmiausia išmatuotos pavienių PPP ir TPP optinių atsakų kreivės, pavaizduotos pav. 8. Elipsometrinio parametro $\Psi(\lambda)$ spektre matomi sugerties minimumai ties 729 nm ir 658 nm atitinkamai TPP ir PPP sužadiniams. PPP sužadiniams matavimai atlikti 42,5° šviesos kritimo kampų, o TPP - 20° kampų. Kadangi TPP bandiniui kritimo kampas į stiklo paviršių skyrėsi nuo statmeno, vyko šviesos spindulio lūžimas. Modeliuojant optinį atsaką, kritimo kampą į fotoninį kristalą reikėjo perskaičiuoti atsižvelgus į Sneliaus dėsnį. Gautas kritimo kampas į fotoninį kristalą stiklo buvo $7^\circ \pm 0,4^\circ$. Po amalgamos formavimosi elipsometrinės kreivės $\Psi(\lambda)$ ir $\Delta(\lambda)$ pasislinko į trumpesnės bangos iki 728 nm ir 650 nm atitinkamai TPP ir PPP sužadiniams. Taip pat pastebimi elipsometrinų parametrų $\Psi(\lambda)$ piko gylio ir $\Delta(\lambda)$ kitimo sumažėjimai abiem sužadiniams. Tokie kreivių formų pakitimai paaiškinami bendro sluoksnio laidumo kitimu gyvsidabrio adsorbcijos proceso metu.

Aukso ir gyvsidabrio amalgamos optinės konstantos buvo gautos tyrinėjant storo aukso sluoksnio (apie 200 nm) paviršiaus pakitimus po 48 valandų gyvsidabrio adsorbcijos. Storesni aukso sluoksniai pasižymi tvarkingesne kristaline struktūra bei mažesniu defektų skaičiumi ant paviršiaus. Kaip jau buvo minėta anksčiau, gyvsidabrio įsiskverbimo gylis ir adsorbuotos medžiagos kiekis yra tuo didesni, kuo didesnis defektų skaičius paviršiuje. Todėl gautas storio padidėjimas buvo tik $2,1 \pm 0,2$ nm (RMS = 1,1 nm), nors aukso sluoksniams, kuriuose buvo žadinamos paviršinės plazmoninės bangos Hg atomų prasiskverbimo gylis buvo didesnis $8,8 \pm 0,1$ nm (RMS = 0,4 nm), $4,9 \pm 0,1$ nm (RMS = 2,3 nm), o procentinės sudėtyje yra $19 \% \pm 1 \%$, $14 \% \pm 1 \%$ pavieniams TPP ir PPP žadinimams. Amalgamos sluoksnio modeliavimui buvo taikomas Bruggeman ETA, iš kurio gauta gyvsidabrio procentinė dalis amalgamoje buvo $42 \% \pm 1 \%$. Padarius prielaidą, kad atskirų dalių (Au ir Hg) optinės

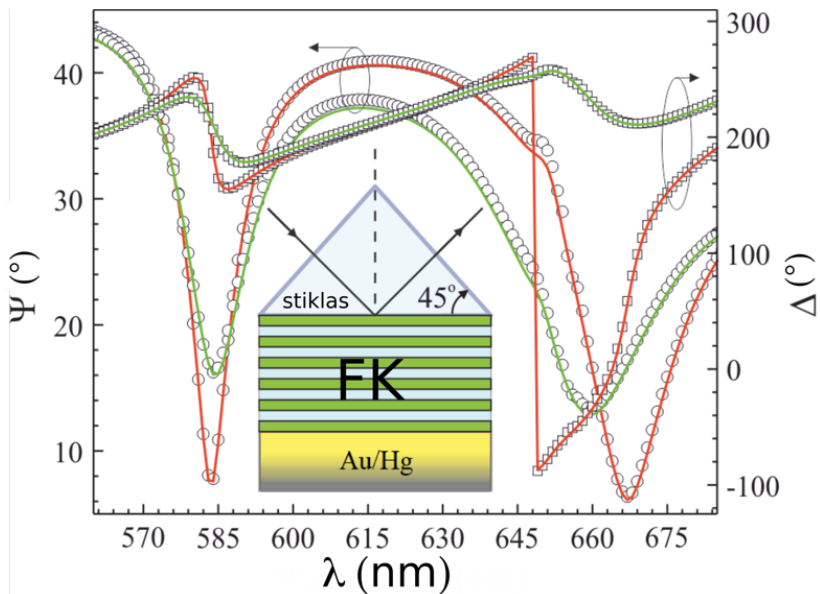
konstantos nepasikeičia formuojantis amalgamai, gautos atstojamosios optinės konstantos, suskaičiuotos atsižvelgiant į procentinę medžiagos sudėtį. Šios optinės konstantos ir buvo naudotos tolimesniuose darbo etapuose.



Pav. 8. Eksperimentiniai (taškai) ir suskaičiuoti (ištisinės kreivės) elipsometriniai optinio atsako spektrai a) pavieniame TPP ir b) PPP sužadanimams prieš (raudona kreivė) ir po (žalia kreivė) amalgamos formavimosi. Intarpas vaizduoja matavimo konfigūracijas bei bandinių struktūras.

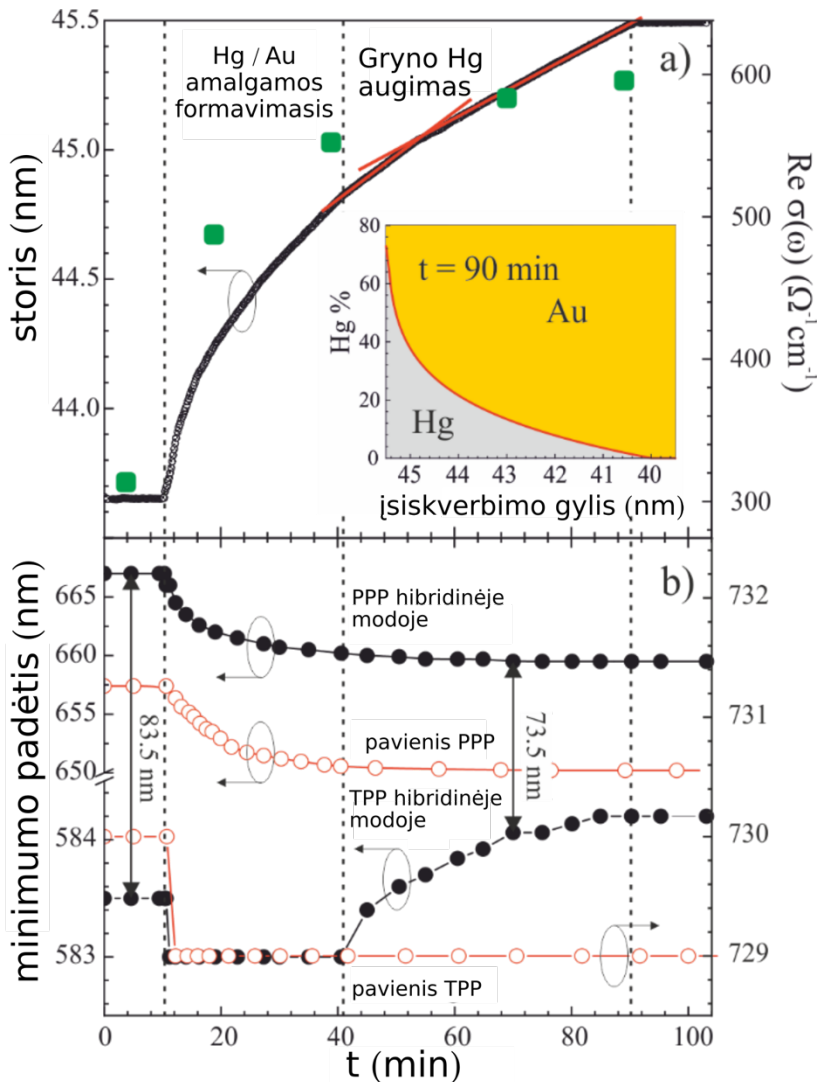
Atlikus hibridinio TPP-PPP sužadavimo bandinio elipsometrinio atsako matavimus pastebėta, jog plazmoninių minimumų padėtys, TPP (584 nm) ir PPP (684 nm), pasistūmė spektre lyginant su pavienių

sužadinių kreivių minimumo padėtimis. Stebimas kreivių stūmos efektas, atsirandantis dėl TPP ir PPP plazmoninių sužadinių tarpusavio sąveikos. Kuo sąveika stipresnė tuo dispersinių kreivių stūma yra didesnė. Po gyvsidabrio adsorbcijos TPP pikas pasislinko ilgesnių bangų link, o PPP pikui stebimas toks pat 8 nm poslinkis trumpesnių bangų link. Įvykus gyvsidabrio adsorbcijai sąveika tarp plazmoninių sužadinių susilpnėjo, todėl jų kreivės spektre priartėja viena prie kitos. Šis kreivių pasistūmimas paaiškinamas dviem reiškiniais: pasikeičia sluoksnio laidumas, kuris stebimas ir pavienių TPP ir PPP sužadinių metu, be to sumažėja dispersinių kreivių stūma dėl PPP plazmoninės komponentės susilpnėjimo.



Pav. 9. Eksperimentiniai (taškai) ir suskaičiuoti (ištisinės kreivės) elipsometriniai optinio atsako spektrai hibridinui TPP-PPP sužadiniui prieš (raudona kreivė) ir po (žalia kreivė) amalgamos formavimosi. Intarpas vaizduoja bandinių matavimo konfigūraciją ir struktūrą.

Ankstesni darbai parodė, jog elipsometrija yra jautri gyvsidabrio įsiskverbimui į aukso paviršių [17]. Tačiau norint įvertinti Au/Hg procentinio pasiskirstymo priklausomybę nuo įsiskverbimo gylio nepakanka naudoti paprasto efektinės terpės artinio, nes toks ETA naudojimas parodo vidutinį procentinį pasiskirstymą visame ETA sluoksnyje. Tam labiau tinka gradientinis ETA modelis. Šiame darbe išbandyti tiesinis ir eksponentinis sudėties profilio pasiskirstymai, tačiau šie profilių pasiskirstymai nedavė reikiamo kreivių suderinimo nei TPP, nei PPP pavieniams sužadanimams. Tuo tarpu hibridiniai TPP-PPP sužadanimai leidžia gauti papildomą informaciją apie gyvsidabrio pasiskirstymo profilį (žr. 10 pav.). Gradientinis modelis su eksponentiniu pasiskirstymu davė ženklų kreivių suderinimo pagerėjimą. TPP tiesiogiai nejaučia gyvsidabrio adsorbcijos, nes sužadinamas yra vidinėje FK/Au riboje, be to TPP ir PPP modų jautrumo skverbtis siekia apie 25-30 nm [18], tačiau esant hibridiniam sužadanimui PPP pokytis keičia tarpplazmoninės sąveikos stiprumą ir tuo pačiu įtakoja TPP rezonanso sąlygas. Kadangi TPP ir PPP yra generuojami ant skirtingų metalo paviršių, o sluoksnio storis (apie 40 nm) neviršija įsiskverbimo gylių sumos, tai hibridinis TPP-PPP sužadavimo elektromagnetinis laukas pasiskirsto per visą metalo sluoksnį. Todėl šis surištas sužadinimas gali būti naudojamas kaip zondas visame metalo sluoksnyje. Tačiau reikėtų neužmiršti, kad abu sužadanimai yra paviršiniai ir elektromagnetinis laukas gęsta eksponentiškai, todėl jo stipris yra mažiausias metalinio sluoksnio centre, o tai įtakoja ir rezultatų tikslumą.

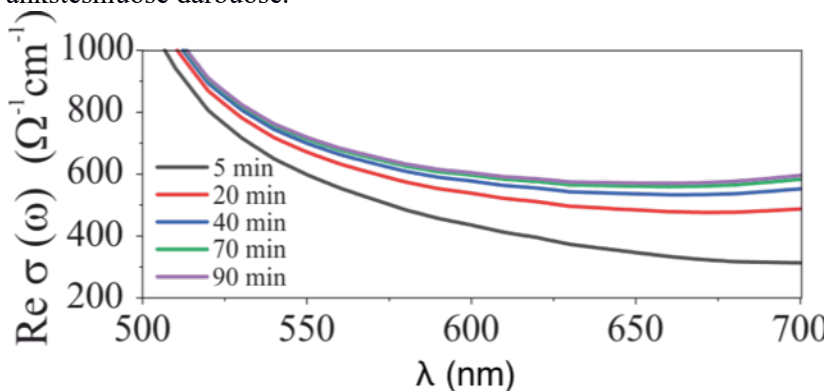


Pav. 10. a) amalgamos storio kitimas gautas iš hybridinių TPP-PPP spektrų regresinės analizės. Intarpe pavaizduota gyvsidabrio procentinės sudėtis aukse $t = 90$ min. laiko momentu. Žali taškai vaizduoja Au/Hg laidumo realiąją dalį ties 700 nm bangos ilgio verte. b) Eksperimentinių $\Psi(t)$ minimumo padėčių priklausomybės nuo laiko gyvsidabrio garų adsorbcijos ant aukso paviršiaus metu.

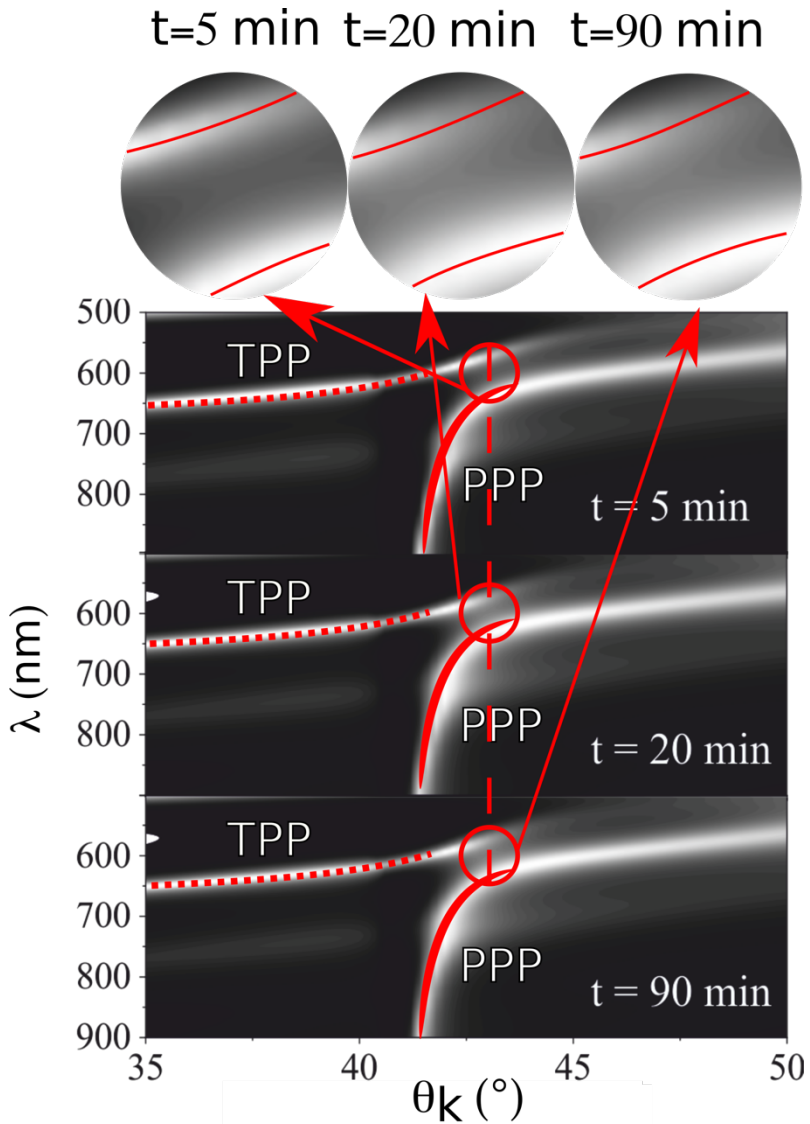
Sluoksnio kitimą galima išskirti į du etapus. Pirmąsias 40 minučių sluoksnio augimas yra eksponentinis, tai paaiškinama Au/Hg amalgamos formavimusi. Toliau stebimas tiesinis storio augimas iki kol nutraukiamas gyvsidabrio padavimas prie aukso paviršiaus. Šis tiesinis augimas priskiriamas gyvsidabrio koncentracijos didėjimui ant aukso paviršiaus. Tą patvirtina ir plazmoninių sužadinių padėčių kitimas (žr. 10 pav.). Amalgamos formavimosi ant aukso paviršiaus metu abu rezonansiniai sužadiniai slenkasi trumpesnių bangų link, bet praėjus 30 min. TPP minimumas pradeda judėti ilgesnių bangų link.

Skaitmeniniai modeliavimai parodė, jog sluoksnio laidumo realioji dalis per pirmąsias dvidešimt minučių pakito 1,5 karto, o paskutiniųjų 20 min. pokytis yra labai nedidelis (žr. 11 pav.). Panaši tendencija matoma ir atstumo tarp skirtingų TPP ir PPP plazmoninių sužadinių analizėje atidedant TPP ir PPP rezonansų minimumo spektrinius poslinkius skirtingiems adsorbcijos laikams (žr. 10 pav.). Matyti, kad per pirmąsias 20 min. atstumo tarp sužadinių pokytis yra didesnis nei per paskutiniąsias 20 min.

Iš šių tyrimų atliktos analizės galima teigti, kad gyvsidabrio atomai įsiskverbia apie 5 nm į aukso paviršių. Panašus rezultatas minimas ir ankstesniuose darbuose.



Pav. 11. Au/Hg optinio laidumo realios dalies spektrai skirtingiems gyvsidabrio adsorbcijos laikams.



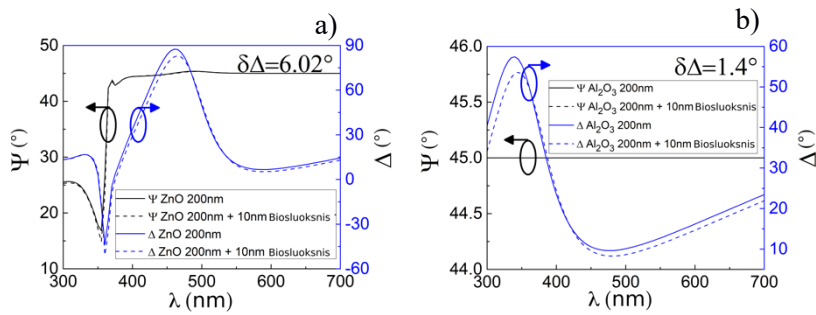
Pav. 12. P-polarizacijos atspindžio spektrai apskaičiuoti iš regresinės analizės gautų optinių sluoksnių konstantų skirtingiems sorbcijos laikams (balta – 1, juoda - 0).

3.3 poskyryje aprašyti ZnO nanolaminatų tyrimai naudojant VVAE metodiką. 3.3.1 poskyryje išdėstyti rezultatai ir jų aptarimas aprašant pagrindinius ZnO privalumus ir panaudojimo aktualumą. 3.3.1.1 poskyryje pristatomas cinko oksido, aliuminio oksido bei cinko ir aliuminio oksidų nanolaminatų optinio atsako jautrumo palyginimas vienodam lūžio rodiklio pokyčiui. Standartinės atspindžio elipsometrijos simuliacijos parodė, kad didžiausias optinio atsako pokytis Al_2O_3 ir ZnO sluoksniams kai jų storis yra 50 nm. Todėl tolimesniuose tyrimuose pasirinkta 50 nm storio vertė (ir jos kartotiniai) formuojant 4 bandinius: 200 nm gryno ZnO (žr. 13 a pav.), 200 nm gryno Al_2O_3 (žr. 13 b pav.), viena pora ZnO/ Al_2O_3 sluoksnių po 100 nm (žr. 14 a pav.), ir dvi ZnO/ Al_2O_3 poros su 50 nm sluoksnių storiais (žr. 14 b pav.). Siekiant pritaikyti šias daugiasluoksnes struktūras biojutiklių taikymams (matuojant vandeninėse terpėse) buvo naudojama VVAE konfigūracija, kas taip pat leidžia sumažinti šviesos sklaidą, padidinant signalo ir triukšmo santykį.

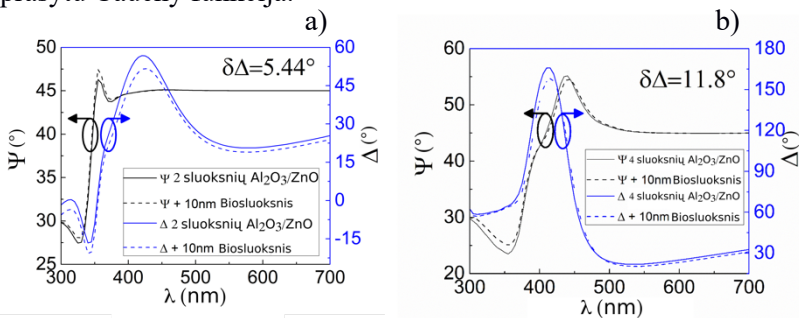
3.3.1.2 poskyryje pateikiami nanolaminatinės ZnO/ Al_2O_3 struktūros elipsometriniai matavimai ir jų analizė. Dėl didesnio jautrumo pasirinkta keturių 50 nm sluoksnių $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ struktūra. Pirmiausia atlikti elipsometriniai matavimai padengus ZnO paviršių plonu (3-Aminopropil) trimetoksisilano (APTES) sluoksniu. Matavimai pakartoti bandinį papildomai padengus galvijų serumo albuminu (žr. 2 pav.). Prizmė ir kritimo kampas į prizmės pagrindą buvo 70° .

Iš nanolaminatas/APTES bandinio elipsometrinių spektrų regresinės analizės buvo gautos nanolaminato ir APTES optinės konstantos, kurios vėliau buvo fiksuotos modeliuojant nanolaminatas/APTES/GSA bandinio optinį atsaką. Todėl laisvai kintantys parametrai buvo tik GSA optinės konstantos modeliuojant visą nanolaminatas/APTES/GSA struktūros optinį atsaką. Al_2O_3 buvo modeliuojamas pasinaudojant Cauchy funkcija, o ZnO - PSEMI-M0 ir dviem Gaussian funkcijomis. GSA ir APTES optinės konstantos gautos modeliavime panaudojus Cauchy funkciją. Po regresinės analizės pirminiai 50 nm storiai kiekvienam nanolaminato sluoksniui

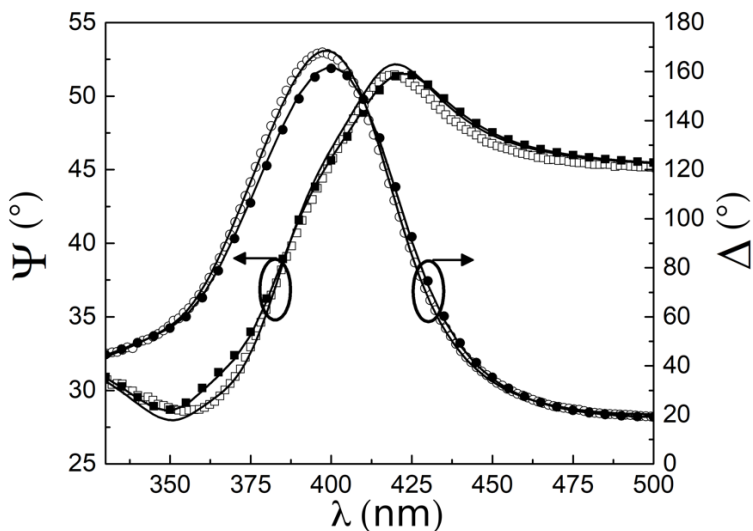
pasikeitė į: Al_2O_3 atitinkamai $49,72 \pm 0,56$ nm pirmam ir $50,20 \pm 0,43$ antram sluoksniui, o ZnO $50,19 \pm 0,47$ nm pirmam ir $49,77 \pm 0,61$ nm antram sluoksniams. Geriausias nanolaminatai/APTES bandinio regresijos rezultatas gautas kai APTES sluoksnio storis buvo $6,99 \pm 0,79$ nm su $\text{MSE}=12,72$.



Pav. 13. Modeliuotos VVAE spektrų simuliacijos (ištisinė linija) a) 200 nm ZnO sluoksniui, b) 200 nm Al_2O_3 sluoksniui. Punktyrinės kreivės vaizduoja elipsometrinių parametru $\Psi(\lambda)$ ir $\Delta(\lambda)$ pokytį daugiasluoksnės struktūros su papildomu 10 nm storio biosluoksniu, aprašytu Cauchy funkcija.



Pav. 14. Modeliuotos VVAE spektrų simuliacijos (ištisinė linija) a) vienos poros (100 nm/100 nm) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatui, b) dviejų porų (50 nm/50 nm) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatui. Punktyrinės kreivės vaizduoja elipsometrinių parametru $\Psi(\lambda)$ ir $\Delta(\lambda)$ pokytį daugiasluoksnės struktūros su papildomu 10 nm storio biosluoksniu, aprašytu Cauchy funkcija.

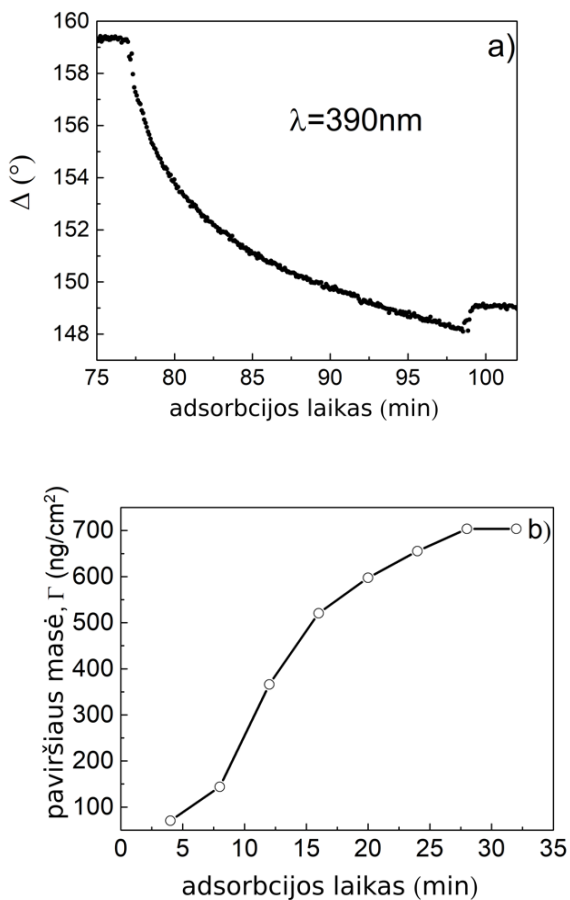


Pav. 15. VVAE modeliuotos (ištininės linijos) ir eksperimentiniai elipsometrinių $\Psi(\lambda)$ ir $\Delta(\lambda)$ parametrų taškai matuojant dviejų $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (50 nm/50 nm) porų nanolaminatą padengus APTES sluoksniu virš ZnO paviršiaus ($\Delta - \circ$; $\Psi - \square$) ir papildomu GSA sluoksniu ant APTES paviršiaus ($\Delta - \bullet$; $\Psi - \blacksquare$).

3.3.1.3 poskyryje pateikiami $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminatų taikymo biosensorikoje tyrimo rezultatai. Kaip jau buvo minėta, pirmiausia, nanolaminatų viršutinis sluoksnis (ZnO) buvo padengtas APTES. Po to paviršius buvo funkcionalizuotas amino grupėmis, kurios būtinos galvijų serumo albumino kovalentiniam imobilizavimui ant ZnO paviršiaus. Eksperimente naudota 0,1 mg/ml GSA koncentracija tiriant nespecifinę GSA adsorbciją ant silanizuoto paviršiaus. Po GSA sąveikos su silanizuotu paviršiumi buvo stebimas elipsometrinių parametrų kreivių pikų poslinkis į ilgas bangas bei $\Psi(\lambda)$ parametro sumažėjimas. Panašus kitimas buvo stebimas ir $\Delta(\lambda)$ elipsometriniam parametrai šalia ZnO absorbcijos juostos (15 pav.). Dėl GSA sluoksnio susidarymo ant ZnO paviršiaus, elipsometrinis parametras

$\Delta(\lambda)$ pakito apie 12° prie $\lambda = 390$ nm, o $\Psi(\lambda)$ maksimalus pokytis buvo $1,7^\circ$ ties $\lambda = 370$ nm. Regresijos analizė parodė, kad tokie elipsometrinių parametrų pokyčiai atitinka $7,3 \pm 0,67$ nm GSA sluoksnio storį.

Detalesnis baltymų imobilizacijos proceso suvokimas fazių sąlyčio riboje gali būti gaunamas analizuojant elipsometrinio parametro Δ (t) kitimą laike (16a pav.). VVAE metodas realaus laiko duomenų registravimo režime leidžia įvertinti lūžio rodiklio ir sluoksnio storio pokyčius laike, tačiau gauti fizikiniai dydžiai paprastai konvertuojami į nusėdusios medžiagos masės informaciją. Biosensorikoje dažniausiai įvertinamas nusėdusios masės kiekis, kas leidžia įvertinti prisijungusių molekulių skaičių ploto vienetu. Todėl realaus laiko VVAE lūžio rodiklių ir storių duomenys buvo konvertuoti į paviršiaus masės pokyčius, naudojant de Feijter formulę [19]. $\Gamma = \frac{d(n-n_{buffer})}{dn/dC} \times 100$, kur $dn/dC = 0,18$ [20] yra sluoksnio medžiagos lūžio rodiklio pokytis, kuris priklauso nuo baltymų koncentracijos buferiniame tirpale, d yra baltymų sluoksnio storis (nm), gautas iš regresinės analizės, n yra baltymo sluoksnio lūžio rodiklis, gautas iš regresinės analizės, n_{buffer} yra buferinio tirpalo lūžio rodiklis. Paviršiaus masės kiekio įvertinimas atliktas 4 min. intervalais iki pastebint sąveikos įsisotinimą ties 27 min. (žr. 16 b pav.). Paskutiniame poskyryje 3.3.2 pateikiamos nanolaminatų tyrimų išvados.



Pav. 16. a) GSA kovalentiškos imobilizacijos ant silanizuoto nanolaminato paviršiaus kinetika, stebima Δ parametro spektre ties 390 nm bangos ilgiu; b) GSA nusėdusios masės kiekio kitimas perskaičiuotas iš VVAE duomenų naudojant de Feijter formulę.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- VVAE metodas dinaminio matavimo režime buvo pirmą kartą panaudotas amalgamos sluoksnio procentinės sudėties nustatymui realiu laiku. Eksperimentai parodė, kad VVAE metodas yra tinkamas greitam realaus laiko duomenų nuskaitymui. Šie rezultatai leidžia ne tik realiu laiku įvertinti amalgamos sluoksnio procentinę sudėtį, bet ir gauti papildomą informaciją apie amalgamos formavimosi procesą vykstant aukso ir gyvsidabrio atomų sąveikai, kuri keičia aukso sluoksnio optines konstantas.
- Apibendrinant, struktūriniai ir optiniai parametrai, nustatyti naudojant VVAE duomenų regresinę analizę, suteikia svarbią informaciją apie amalgamos paviršiaus sluoksnio procentinę sudėtį ir storį. Regresijos rezultatai, gauti naudojant Bruggeman EMA modelį parodė, kad susiformavęs amalgamos sluoksnis susideda iš $16,00 \pm 0,43\%$ gyvsidabrio ir $84,00 \pm 0,43\%$ aukso. Pažymėtina, kad gyvsidabrio sąveika su auksu daugeliu atvejų padidina aukso paviršiaus šiurkštumą, kas sukelia papildomų sunkumų optiniams metodams dėl padidėjusios sklaidos efekto. Šie tyrimai parodė, kad efektyvios terpės artinių taikymas gali tinkamai įskaityti paviršiaus šiurkštumo įnašą į bendrą sistemos optinį atsaką.
- Fotoninės struktūros gebančios generuoti hibridinį TPP-PPP režimą buvo taikomos realiu laiku tirti amalgamos formavimosi ypatumus aukso sluoksnio paviršiuje VVAE konfigūracijoje. Iš netiesinės regresijos analizės buvo nustatyta, kad gyvsidabrio atomų įsiskverbimas į aukso sluoksnį ir amalgamos susiformavimas turi eksponentiškai kintantį gradientinį lūžio rodiklio profilį. Iš gautų rezultatų analizės galima daryti išvadą, kad gyvsidabrio atomai įsiskverbia apie 5 nm į polikristalinį aukso sluoksnį.

- Šis tyrimas parodė, kad hibridinis TPP-PPP režimas gali būti sėkmingai taikomas pažangioms optinių dujų jutiklių technologijoms. Šie rezultatai leidžia ne tik įvertinti hibridinio režimo TPP ir PPP plazmoninių komponentų sąveikos stiprumą, bet ir suteikia informacijos apie realaus laiko amalgamos susidarymą ant jutiklio paviršiaus.
- Spektrinis dinaminis VVAE metodas buvo naudojamas GSA sluoksnio realaus laiko formavimosi ant funkcionalizuotų $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminatų paviršiaus tyrimui. Padidėjęs elipsometrinių parametrų jautrumas, ypač būdingas elipsometriniam parametrai Δ , gali būti paaiškinamas daugkartiniu šviesos bangų atspindžiu esant visiškam vidiniam atspindžiui.
- Šie tyrimai parodė, kad dvigubų sluoksnių skaičius ir storis turi pastebimą įtaką tokių optinių biojutiklių jautrumui. Todėl sluoksnių lūžio rodiklio dispersija turi būti optimizuota atsižvelgiant į medžiagas, iš kurių gaminamos daugiasluoksnės jutiklių struktūros.
- Pažymėtina, kad VVAE metodas su dielektrinėmis daugiasluoksnėmis struktūromis yra mažiau jautrus paviršiaus pokyčiams nei VVAE su plonais metalo sluoksniais, kuriuose stebimas PPR reiškinys. Tai galima paaiškinti skirtingu elektrinio lauko lokalizavimu jutiklio paviršiuje. Tačiau biologinis suderinamumas, ZnO fotoluminescencinės savybės bei ZnO/Au nanostruktūrų optinės savybės suteikia galimybę kurti optinius biojutiklius pasižyminčius naujomis savybėmis.

Publikacijų sąrašas

- [1]* A.Paulauskas, A.Selskis, V.Bukauskas, V.Vaicikauskas, A.Ramanavicius, Z.Balevicius, Real time study of amalgam formation and mercury adsorption on thin gold film by total internal reflection ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 298-303(2018), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.236>
- [2]* Z.Balevicius, A. Paulauskas, I. Plikusiene, L. Mikoliunaite, M. Bechelany, A. Popov, A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, Towards the application of Al₂O₃/ZnO nanolaminates in immunosensors: total internal reflection spectroscopic ellipsometry based evaluation of BSA immobilization, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 8778-8783(2018), <https://doi.org/10.1039/c8tc03091j>
- [3]* A. Paulauskas, S. Tumenas, A. Selskis, T. Tolenis, A. Valavicius, Z. Balevicius, Hybrid Tamm-surface plasmon polaritons mode for detection of mercury adsorption on 1D photonic crystal/gold nanostructures by total internal reflection ellipsometry, *Opt. Express*, **26**, 30400-30408(2018), <https://doi.org/10.1364/OE.26.030400>

Tarpautinės konferencijos

1. A.Paulauskas, S. Tumėnas, C. Karam, I. Balevičiūtė, M. Bechelany, L. Mikoliūnaitė, P. Miele, A. Ramanavičienė, A. Ramanavičius, Z. Balevičius, Optical response of urchin-like ZnO nanowires analyzed by spectroscopic ellipsometry. 7th international conference on spectroscopic ellipsometry (ICSE-7), Berlinas 2016.

Vietinės konferencijos

1. Paulauskas, V. Vaičikauskas, Paviršinių plazmonų rezonansinės kreivės kitimas vykstant gyvsidabrio adsorbacijai

- Doktorantų mokslinė konferencija, FizTech Vilnius 2014.
2. Paulauskas, V. Vaičiškauskas, Dujų jutikliai: gyvsidabrio garų detekcija paviršiniais plazmonais bei anglies izotopų (12C ir 13C) santykio detekcija IR sugerties spektroskopija, Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, FizTech Vilnius 2015.
 3. Paulauskas, I. Balevičiūtė, C. Karam, S. Tumėnas, M. Bechelany, L. Mikoliūnaitė, P. Miele, A. Ramanavičienė, A. Ramanavičius, Z. Balevičius, Sferiškai išsidėsčiusių nano gijų optinio atsako analizė panaudojant spektrinės elipsometrijos metodą Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, FizTech Vilnius 2016.

Literatūra

1. J. Hu, L. Ma, S. Wang, J. Yang, K. Chang, X. Hu, X. Sun, R. Chen, M. Jiang, J. Zhu, and Y. Zhao, "Biomolecular Interaction analysis using an optical surface plasmon resonance biosensor: The marquardt algorithm vs Newton iteration algorithm," *PLoS One* **10**(7), (2015).
2. Y. Zhang, Y. Chen, and G. Jin, "Serum tumor marker detection on PEGylated lipid membrane using biosensor based on total internal reflection imaging ellipsometry," *Sensors Actuators, B Chem.* **159**(1), 121–125 (2011).
3. Z. Balevicius, I. Baleviciute, S. Tumenas, L. Tamosaitis, A. Stirke, A. Makaraviciute, A. Ramanaviciene, and A. Ramanavicius, "In situ study of ligand-receptor interaction by total internal reflection ellipsometry," *Thin Solid Films* **571**(P3), 744–748 (2014).
4. M. Maisonneuve, I.-H. Song, S. Patskovsky, and M. Meunier, "Polarimetric total internal reflection biosensing," *Opt. Express* **19**(8), 7410 (2011).
5. K. Hinrichs, K. J. Eichhorn, G. Ertl, D. L. Mills, and H. Lüth, "Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films," *Springer Ser. Surf. Sci.* **52**, (2014).
6. W. Wang, Y. Yang, S. Wang, V. J. Nagaraj, Q. Liu, J. Wu, and N. Tao, "Label-free measuring and mapping of binding kinetics of membrane proteins in single living cells," *Nat. Chem.* **4**(10), 846–853 (2012).
7. A. Lizana, M. Foldyna, M. Stchakovsky, B. Georges, D. Nicolas, and E. Garcia-Caurel, "Enhanced sensitivity to dielectric function and thickness of absorbing thin films by combining total internal reflection ellipsometry with standard ellipsometry and reflectometry," *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**(10), 105501 (2013).
8. Y. Zhou, H. Zou, L. Zhong, J. Li, B. Li, J. Tian, and X. Lu, "Dynamic refractive index distribution measurement of

- dynamic process by combining dual-channel simultaneous phase-shifting interferometry and total internal reflection," *Sci. Rep.* **8**(1), 15231 (2018).
9. Z. Balevicius, D. Ignatjeva, G. Niaura, I. Ignatjev, V. Vaicikauskas, G. J. Babonas, and G. Valincius, "Crowding enhances lipase turnover rate on surface-immobilized substrates," *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **131**, 115–121 (2015).
 10. H. Arwin, M. Poksinski, and K. Johansen, "Total internal reflection ellipsometry: principles and applications.," *Appl. Opt.* **43**(15), 3028–3036 (2004).
 11. K. Büchner, N. Ehrhardt, B. P. Cahill, and C. Hoffmann, "Internal reflection ellipsometry for real-time monitoring of polyelectrolyte multilayer growth onto tantalum pentoxide," *Thin Solid Films* **519**(19), 6480–6485 (2011).
 12. S. Otsuki and M. Ishikawa, "Internal reflection ellipsometry in air and water ambient," *Opt. Lett.* **35**(24), 4226–4228 (2010).
 13. S. Otsuki, K. Ohta, K. Tamada, and S. Wakida, "Thickness measurements on transparent substrates based on reflection ellipsometry. 1. Optical effects of high-refractive-index additional layers," *Appl. Opt.* **44**(28), 5910–5918 (2005).
 14. S. Otsuki, K. Tamada, and S. Wakida, "Two-dimensional thickness measurements based on internal reflection ellipsometry.," *Appl. Opt.* **44**(8), 1410–5 (2005).
 15. Z. Balevicius, V. Vaicikauskas, and G. J. Babonas, "The role of surface roughness in total internal reflection ellipsometry of hybrid systems," *Appl. Surf. Sci.* **256**(3), 640–644 (2009).
 16. A. Urba, K. Kvietkus, J. Sakalys, Z. Xiao, and O. Lindqvist, "A New Sensitive and Portable Mercury Vapor Analyzer Gardis-1A," in *Mercury as a Global Pollutant* (Springer Netherlands, 1995), pp. 1305–1309.
 17. T. Morris and G. Szulczewski, "A Spectroscopic Ellipsometry, Surface Plasmon Resonance, and X-ray

- Photoelectron Spectroscopy Study of Hg Adsorption on Gold Surfaces," *Langmuir* **18**(6), 2260–2264 (2002).
18. W. L. Barnes, "Surface plasmon–polariton length scales: a route to sub-wavelength optics," *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **8**(4), S87–S93 (2006).
 19. J. A. De Feijter, J. Benjamins, and F. A. Veer, "Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface," *Biopolymers* **17**(7), 1759–1772 (1978).
 20. V. Ball and J. J. Ramsden, "Buffer dependence of refractive index increments of protein solutions," *Biopolymers* **46**(7), 489–492 (1998).

Trumpos žinios apie autorių

Andrius Paulauskas gimė 1987 m. birželio 27 d. Mažeikiuose. 2010 m. baigė Vilniaus Universiteto (VU) fizikos fakultetą, kuriame įgijo bakalauro kvalifikacinį laipsnį apginant diplominį darbą pavadinimu Plazmoninio tipo jutiklio prototipo sukūrimas ir tyrimas. 2001m. Įstojo į Vilniaus Universiteto fizikos fakulteto „lazerinė fizika ir optinės technologijos“ magistrantūros studijas. 2013 m. apgynęs diplominį darbą „Silicio Dioksido sensoriaus tyrimas“ įgijo fizikos magistro laipsnį. Tais pačiais metais įstojo į fizikos krypties 02P jungtines Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantūros studija. Šiuo metu dirba Nacionalinio Fizinių ir Technologijos mokslų centro, medžiagotyros ir elektros inžinerijos skyriaus nanotechnologijų laboratorijoje.

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.