



ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 209–220
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 209–220
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

Научная статья
УДК 541.11

Оптическая спектроскопия нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия в газовом потоке аммиака

И. Н. Михайлов^{1,3}, Ю. В. Никулин¹, С. С. Волчков³, М. Ю. Васильков^{1,2},
Н. А. Малофеева³, И. Д. Кособудский^{1,3}, Н. М. Ушаков^{1,2}✉

¹Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Россия, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая, д. 38

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

³Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

Михайлов Илья Николаевич, ¹младший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ³аспирант кафедры физики, ilya98mih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

Никулин Юрий Васильевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитоэлектроники СВЧ, yvnikulin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-5468>

Волчков Сергей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник кафедры физики, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

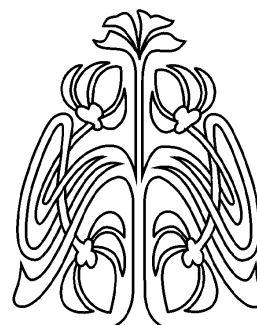
Васильков Михаил Юрьевич, кандидат технических наук, ¹старший научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ²доцент кафедры физической химии Института химии, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Малофеева Наталья Алексеевна, магистрант кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, natkammalofeeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

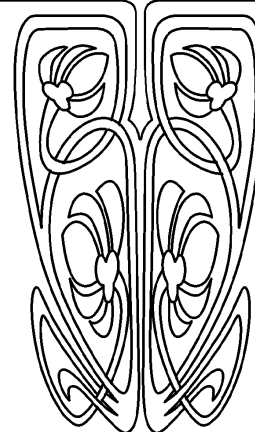
Кособудский Игорь Донатович, доктор химических наук, ¹ведущий научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ³профессор кафедры химии и химической технологии материалов Физико-технического института, ikosobudskiy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Ушаков Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, ¹главный научный сотрудник лаборатории субмикронной электроники; ²профессор кафедры физики твёрдого тела, ntmu@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

Аннотация. Методом электрохимического анодирования получены мембраны в виде высокоупорядоченных наноструктур пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) с настраиваемыми свойствами пор. Наноструктуры ПАОА готовили в электролите щавелевой кислоты при постоянном токе и электрохимическом потенциале 30–60 В. Готовые нанопористые мембраны были модифицированы тонкими плёнками серебра толщиной 1.8, 3.6 и 5.4 нм. Сканирующая электронная микроскопия поверхности мембран показала, что нанопористые мембраны имеют гексагонально расположенные и высокоупорядоченные массивы пор диаметром (30 ± 4) нм. Оптические интерференционные спектры ПАОА регистрировались в диапазоне длин волн 300–900 нм. Оптические свойства нанопористых мембран со свободной и модифицированной серебром поверхностью менялись в зависимости от времени взаимодействия поверхности мембраны с газовым потоком аммиака, что приводило к изменениям интерференционной картины и, в свою очередь, к изменениям эффективной оптической толщины мембран. Обнаружены особенности влияния модифицированной серебром поверхности мембраны на форму и чувствительность оптического сигнала.



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, мембрана, пленка серебра, интерференция света, газовый поток аммиака, эффективная оптическая толщина, аффинные взаимодействия

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки РФ (госзадание ИРЭ имени В. А. Котельникова РАН № FFWZ-2022-0002).

Для цитирования: Михайлов И. Н., Никулин Ю. В., Волчков С. С., Васильков М. Ю., Малофеева Н. А., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М. Оптическая спектроскопия нанопористых мембран на основе анодного оксида алюминия в газовом потоке аммиака // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 209–220. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Optical spectroscopy of nanoporous membranes based on anodic alumina in an ammonia gas flow

I. N. Mikhailov^{1,3}, Y. V. Nikulin¹, S. S. Volchkov³, M. Yu. Vasilkov^{1,2}, N. A. Malofeeva³, I. D. Kosobudsky^{1,3}, N. M. Ushakov^{1,2}✉

¹Saratov Branch of the Institute of RadioEngineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 38 Zelyonaya St., Saratov 410019, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

³Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Ilya N. Mikhailov, ilya98mih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4231-0130>

Yuri V. Nikulin, yvnikulin@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-5468>

Sergei S. Volchkov, volchkov93@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3928-8836>

Mikhail Yu. Vasilkov, vasilk.mikhail@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-1194>

Natalya A. Malofeeva, natkammalofeeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0004-2094-7856>

Igor D. Kosobudsky, ikosobudsky@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5970-3857>

Nickolai M. Ushakov, nmu@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1647-2726>

Abstract. Background and Objectives: Membranes in the form of highly ordered nanostructures of porous anodic aluminum oxide (PAAO) with adjustable pore properties were obtained by electrochemical anodizing. PAAO nanostructures were prepared in an oxalic acid electrolyte at a direct current electrochemical potential of 30–60 V. The ready-made nanoporous membranes were modified with thin silver films 1.8, 3.6 and 5.4 nm thick. The study of the membrane surface by scanning electron microscopy has shown that nanoporous membranes have hexagonally arranged and highly ordered arrays of pores with a diameter of (30 ± 4) nm and a packing density of about $1.8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Optical interference spectra of PAAO were recorded in the wavelength range of 300–900 nm. The optical properties of nanoporous membranes with a free and silver-modified surface changed depending on the time of interaction of the membrane surface with the ammonia gas flow, which led to changes in the interference pattern and, in turn, to changes in the effective optical thickness (EOT) of the membranes. Features of the influence of the membrane surface modified with silver on the shape and sensitivity of the optical signal of the sensor have been revealed. The aim of this work was to experimentally study the temporal characteristics of the optical spectral response of nanoporous anodic alumina membranes with a free pore surface and modified with thin silver films in an ammonia gas flow. **Materials and Methods:** The thickness of the PAAO membrane, determined profilometrically, did not exceed 1.0 μm . The average inner diameter of Al_2O_3 nanopores is (30 ± 4) nm. The silver films were deposited by magnetron sputtering at direct current. Changes in the effective optical thickness are used to quantify changes in the optical properties of the membrane. Changes in the effective optical thickness will be mainly determined by the effective refractive index of the PAAO-Ag molecular film of the adsorbed gas structure. The effective refractive index of the membrane was determined from the measured position of the interference maxima and the given membrane thickness. **Results:** Association processes have been considered, i.e. binding of analyte molecules to the surface of the PAAO nanoporous membrane. A stream of gaseous ammonia was chosen as the analyte. According to the Langmuir isotherm model, the sensor response during real-time measurements should follow a negative exponential trend. It has been shown that the shape of the sensor's optical signal qualitatively repeats the shape of the theoretical curve of real-time optical probing in the regions of molecular binding and equilibrium. The molecular association time of the free surface of the PAAO nanoporous membrane was 7 ± 1 minutes. The deposition of thin silver films on the surface of a nanoporous PAAO membrane leads to a change in the shape of the optical signal and a decrease in its magnitude. **Conclusion:** On the basis of the synthesized nanoporous PAAO membranes with a free surface and modified with ultrathin silver films, experimental studies of the effect of ammonia flow on multibeam light interference in such membranes have been carried out. It has been found that the surface roughness and size effect of the silver film thickness have a significant effect on the transmission spectra and sensory sensitivity of the membranes. It has been shown that the largest relative change in the refractive index of the membrane in an ammonia flow is observed for the thinnest silver film 1.8 nm thick. It has been noted that there is a threshold value of the thickness of a silver film deposited on the surface of a nanoporous PAAO membrane, above which the use of such films in optical sensors with the mechanism of multipath light interference is not advisable, and the use of a different mechanism is required, for example, the mechanism of localized surface plasmon resonance.

Keywords: porous anodic alumina, membrane, silver film, light interference, ammonia gas flow, effective optical thickness, affine interactions

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the project of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment of the V. A. Kotelnikov IRE of RAS No. FFWZ-2022-0002).

For citation: Mikhailov I. N., Nikulin Y. V., Volchkov S. S., Vasilkov M. Yu., Malofeeva N. A., Kosobudsky I. D., Ushakov N. M. Optical spectroscopy of nanoporous membranes based on anodic alumina in an ammonia gas flow. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 3, pp. 209–220 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-3-209-220>, EDN: WONCTK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)



Введение

Разработке сверхчувствительных сенсорных и биосенсорных устройств с использованием наноматериалов в последние годы уделяется большое внимание из-за их уникальных физических и химических свойств. В частности, нанопористые материалы, полученные методом самоупорядоченного синтеза на основе электрохимического анодирования, имеют огромный потенциал для создания таких устройств [1–3]. Этот процесс позволяет успешно синтезировать высокоупорядоченные, вертикально ориентированные нанопористые и нанотрубчатые структуры с четко определенной и контролируемой геометрией. Двумя яркими примерами являются мембраны на основе пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) и нанотрубок диоксида титана [4, 5]. В частности, ПАОА обладает уникальным набором химических, оптических, механических, транспортных и электрических свойств, которые включают химическую стойкость, термическую стабильность, механическую твердость, биосовместимость и большую площадь поверхности. Структуры нанопор таких мембран демонстрируют резкое увеличение отношения площади поверхности к объему, что усиливает сигналы, соответствующие взаимодействию между аналитом и поверхностью, включая биомолекулярную реакцию и взаимодействие оптического излучения с нанопористой мембраной.

Благодаря своим размерам, геометрии и химическому составу ПАОА-структуры проявляют характерные реакции при взаимодействии со светом. Это делает такие структуры привлекательным материалом для разработки оптически активных устройств [6, 7]. ПАОА является платформой для разработки сенсорных устройств с эксклюзивным набором оптических свойств, включая отражение, пропускание, абсорбцию, фотолюминесценцию и хемилюминесценцию [8, 9].

В конце 1980-х годов Gauglitz и Krause-Bonte сообщили об использовании интерференционной рефрактометрии для разработки высокоэффективных датчиков жидкостной хроматографии [10]. В их статье объясняются теоретические основы интерференционной рефрактометрии, а измерения дисперсии показателя преломления воды в реальном времени показали возможность измерения изменений единиц показателя преломления (RIU) ниже 0.00008 RIU.

Сильная адсорбция молекул газа на границе раздела ПАОА / воздух способна изменить оп-

тические свойства пористого слоя и вызвать фазовый сдвиг интерференционного сигнала. Для достижения этого условия можно сенсибилизировать поверхность пор ПАОА тонкими металлическими пленками, которые обладают хорошим сродством к адсорбции определенных молекул газа. Для демонстрации этой концепции в работе [11] были нанесены на ПАОА две различные металлические пленки (Au и Pt) и показано обнаружение с их помощью водорода (H_2) и сероводорода (H_2S). В подтверждение этой концепции необходим выбор пары металлов: тонкая пленка – газ с высоким сродством к адсорбции молекул газа на поверхности металла.

Использование оптических сенсоров жидкостных или газовых потоков направлено на решение прямой задачи определения характеристик самих потоков (скорость потока, его температура, распределение плотности потока по сечению и т. д.) [12–14] и обратной задачи, связанной с влиянием самого потока на кинетические процессы молекулярного связывания потокового аналита с поверхностью сенсора [15, 16]. Если основная масса опубликованных работ направлена на решение прямой задачи, то работы, связанные с решением обратной задачи, относительно малочисленны и носят в основном теоретический характер.

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование временных характеристик оптического спектрального отклика нанопористых мембран анодного оксида алюминия со свободной поверхностью пор и модифицированной тонкими пленками серебра в газовом потоке аммиака.

1. Материалы и методы

Нанопористые мембраны ПАОА были изготовлены методом двухстадийного анодирования, как описано в наших предыдущих сообщениях [4, 17]. В качестве подложек для приготовления ПАОА использовали алюминиевую фольгу высокой чистоты. На электроды, расстояние между которыми составляло 20 мм, подавалось постоянное напряжение в диапазоне (30–60) В и выдерживалось в течение 15–20 часов. Полученный после первичного анодирования тонкий слой Al_2O_3 на поверхности металла имел неупорядоченную пористую структуру («жертвенный слой») и подвергался удалению с помощью химического травления при 85–90°C в водном растворе CrO_3 (puriss) и H_3PO_4 (80%) с концентрацией компонентов 20 г/л и 35 мг/л соответственно.

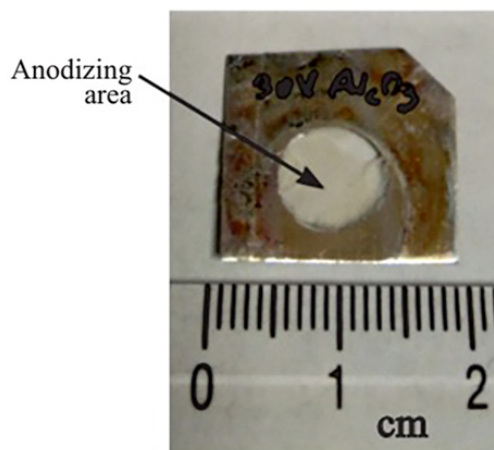


Подготовленный после химического травления металл подвергался второму анодированию в течение 1 ч в условиях, аналогичных первичному анодному окислению, в результате чего была сформирована упорядоченная пористая структура Al_2O_3 на поверхности Al. Для придания образцу ПАОА оптической прозрачности металлический подслои при комнатной температуре растворялся в смеси, содержащей 45 мг/л HCl (38%) с добавкой 67.5 г/л $CuCl_2$. Для формирования матрицы полых каналов сплошной оксидный слой растворялся в 5%-ном растворе H_3PO_4 (80%). Толщина мембраны ПАОА, измеренная методом профилометрии, не превышала 1.0 мкм. Средний внутренний диаметр нанопор Al_2O_3 составлял (30 ± 4) нм с плотностью упаковки структур $1.8 \cdot 10^{10}$ см⁻². Морфологию поверхности образцов ПАОА наблюдали в автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55 SEM (Carl Zeiss, Йена, Германия).

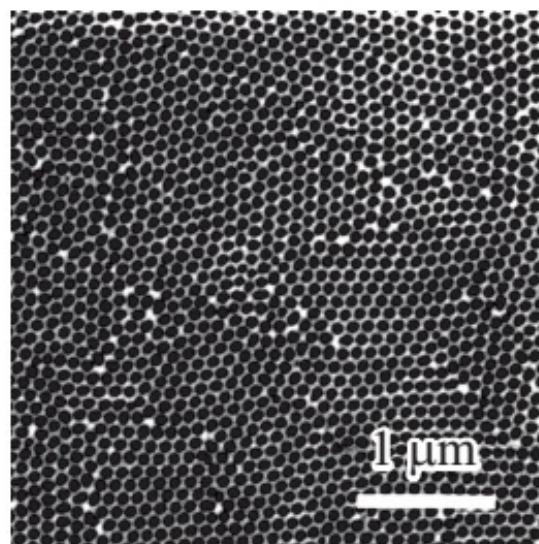
Внешний вид и СЭМ-микрофотография поверхности мембраны ПАОА приведены на рис. 1. Для нанесения серебра применялся метод магнетронного распыления на постоянном токе при следующих рабочих параметрах: $U = 364$ В, $I = 100$ мА, $L = 60$ мм, $P_{\text{база}} \sim 4 \cdot 10^{-6}$ Торр, $P_{\text{Ag}} \sim 10^{-3}$ Торр, скорость осаждения Ag ~ 20 нм/мин. Толщины серебряного слоя в ходе экспериментов

составляли 1.8, 3.6 и 5.4 нм. Процесс напыления длился приблизительно от 5 до 16 с при скорости осаждения около 20 нм/мин. Значение скорости осаждения 20 нм/мин с точностью около 5% определялось из времени осаждения и значений толщин «калибровочных» пленок серебра ($d = 30\text{--}70$ нм). Измерение толщин пленок осуществлялось методом профилометрии (Dektak 150, Veeco). Толщины пленок серебра ($d = 1.8, 3.6$ и 5.4 нм) рассчитывались по времени напыления. Непосредственного физического контроля толщины тонких ($d = 1.8, 3.6$ и 5.4 нм) пленок серебра, осаждаемых на поверхность пористого оксида алюминия, не проводилось.

На рис. 2 приведены структура (рис. 2, а) и профиль сотового фрагмента мембраны ПАОА (рис. 2, б). Здесь введены обозначения: d_p – диаметр поры, d_{int} – расстояние между центрами пор, d_w – межпоровое расстояние, L_p – толщина оксидного слоя. Внутренний слой поры состоит из «чистого оксида алюминия», а внешний слой загрязнен анионами. При оптимальных режимах самоупорядочения отношение толщины слоя «чистого оксида алюминия» на стенке поры (τ_{in}) к толщине внешнего оксидного слоя стенки поры (τ_{out}) оставалось постоянным и не зависело от приложенного напряжения или типа электролита. Величина этого отношения была равна $\tau_{in}/\tau_{out} = 0.2 \pm 0.02$ [18].



а/а



б/б

Рис. 1. Внешний вид (а) и СЭМ-микрофотография (б) поверхности мембраны ПАОА, полученной анодированием в 0.3 М $H_2C_2O_4$ при температуре 2–4°C и напряжении 30 В

Fig. 1. External view (а) and SEM micrograph (б) of the surface of a PAAO membrane obtained by anodizing in 0.3 М $H_2C_2O_4$ at a temperature of 2–4°C and a voltage of 30 V

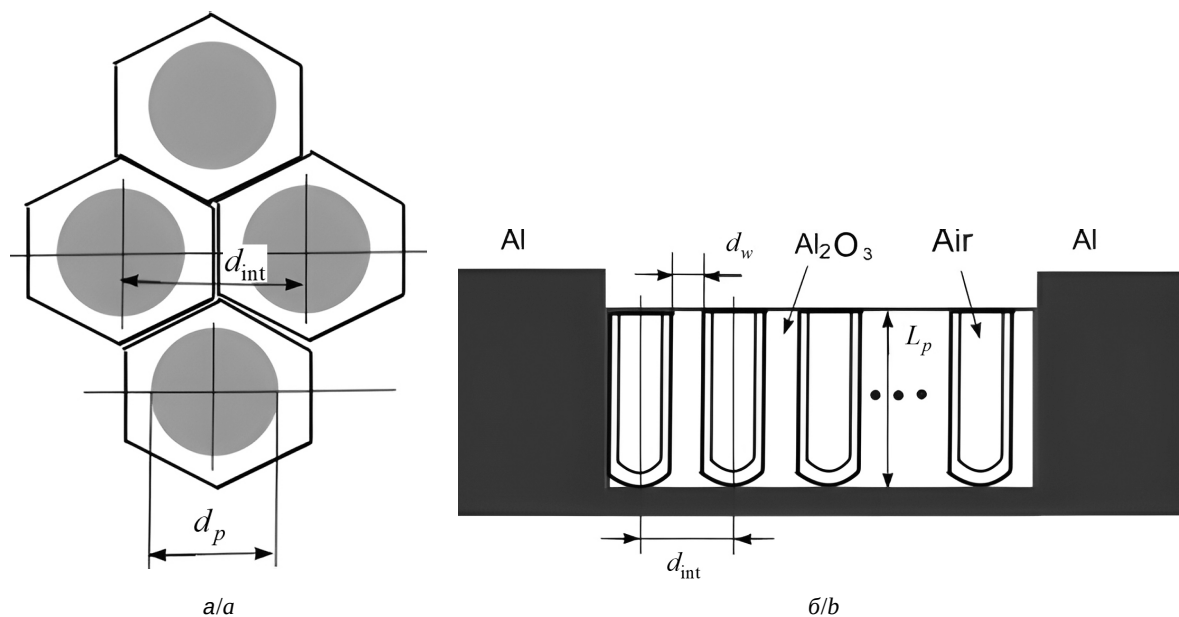


Рис. 2. Структура мембраны ПАОА. Вид сверху фрагмента поверхности мембраны (а) и профиль мембраны (б)
 Fig.2. Structure of the PAAO membrane. Top view of a fragment of the membrane surface (a) and the membrane profile (b)

Газочувствительные свойства ПАОА-Ag были изучены на измерительной установке, состоящей из камеры с образцом, газосмесительной и оптической части. Схема оптической части измерительной установки показана на рис. 3. Камера для образца была изготовлена из инертного материала (фторопласт) и представляла собой герметичную емкость объемом ~ 500 мл, в стенках которой перпендикулярно друг другу располагались попарно 4 отверстия для подачи и отвода газа и прохождения излучения. В камере находился держатель для образцов (кюветодержатель CUV-UV, Ocean Optics), в который ортогонально излучению помещался плоский образец ПАОА, и вдоль поверхности образца задавался газовый поток. Для обеспечения газового потока использовался электрический газовый компрессор Omron NE-C28, который постоянным потоком лабораторного воздуха через тройной кран подключался к скоростному барботеру Рихтера, заполненному насыщенным водным раствором аммиака. Регулирование скорости подачи газовой смеси (воздух с насыщенными парами аммиака) проводилось с помощью тройного крана, один выход которого был соединен с барботером Рихтера, а другой – выходил в атмосферу. Подбирая определенную степень открывания выхода в атмосферу, добивались барботирования воздуха через склянку Рихтера с частотой ~ 100 мин $^{-1}$, что соответствовало скорости поступления газовой смеси в измерительную камеру

с образцом ~ 180 – 200 мл/мин. Концентрация паров аммиака в подаваемой газовой смеси составляла ~ 440 кррт, давление паров аммиака при 20°C составляло 101.3 кПа (25%-ный водный раствор NH_3).

Оптические интерференционные измерения оптически прозрачной мембраны ПАОА-Ag были выполнены на спектрометре Ocean Optics QE65000B с галоген-дейтериевой лампой DH-2000-BAL (Ocean Optics) с использованием управляющей программы Spectrasuite при времени интегрирования 100 мс. Скорость спектральной развертки равнялась 7.5 нм/с.

Метод интерференционной спектроскопии основан на взаимодействии света с оптическими структурами, при котором отраженный или проходящий свет усиливается на определенных длинах волн, создавая характерные интерференционные спектры за счет двухлучевой интерференции проходящего света в тонких пленках.

В мембранах ПАОА-Ag двухлучевую интерференцию проходящего света можно описать уравнением:

$$L_{\text{eff}} = 2n_{\text{eff}}L_p \cos \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где L_{eff} – эффективная оптическая толщина мембраны ПАОА-Ag, n_{eff} – эффективный показатель преломления, L_p – физическая толщина мембраны, θ – угол преломления света, m – порядок интерференционных полос, λ – длина волны света. Для нормального падения света в нашем

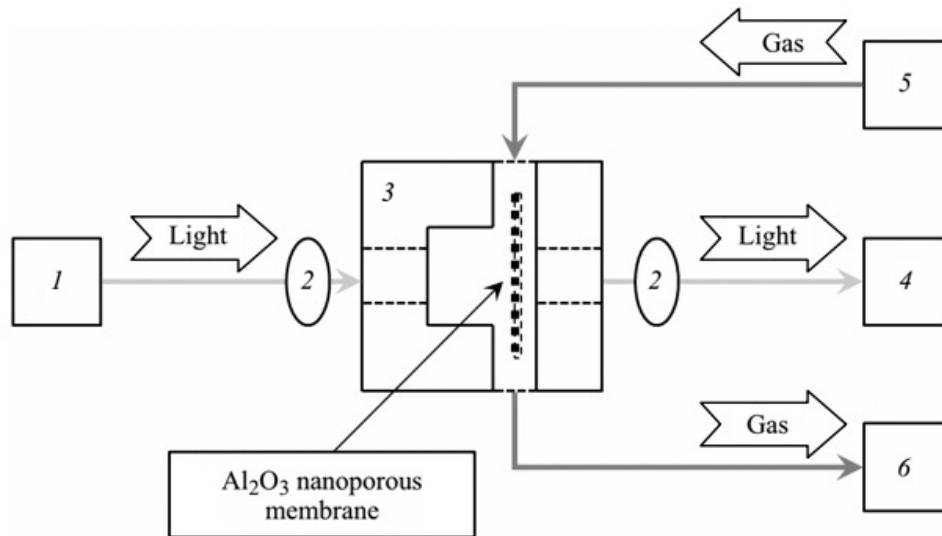


Рис. 3. Схема измерительного стенда для изучения оптических характеристик ПАОА-Аг при воздействии газовой смеси с насыщенными парами аммиака: 1 – источник излучения, 2 – коллиматор, 3 – рабочая камера с образцом ПАОА-Аг, 4 – спектрометр, 5 – газосмесительная часть, 6 – выход в атмосферу. Свет падает нормально на образец в камере
 Fig. 3. Scheme of the measuring stand for studying the optical characteristics of PAAO-Ag when exposed to a gas mixture with saturated ammonia vapor: 1 – radiation source (lamp), 2 – collimator, 3 – working chamber with a PAAO-Ag sample, 4 – spectrometer, 5 – gas mixing part, 6 – outlet to the atmosphere (in air). Light falls normally on the sample in the chamber

случае $\cos(\theta) = 1$. Выражение (1) можно использовать для количественной оценки изменений в оптических свойствах мембраны, используя изменения эффективной оптической толщины (ΔL_{eff}) в качестве параметра измерения. Величина ΔL_{eff} зависит от изменения толщины мембраны за счет адсорбции молекулярной пленки на ее поверхности и зависимости эффективного показателя преломления мембраны от длины волны падающего света за счет его дисперсии:

$$\Delta L_{eff}(t, \lambda) = 2 \cos \theta (\Delta d(t) n_{eff}(\lambda) + d(t) \Delta n_{eff}(\lambda)). \quad (2)$$

Если предположить, что $\Delta d(t) n_{eff}(\lambda) \ll \ll d(t) \Delta n_{eff}(\lambda)$, то изменения эффективной оптической толщины ΔL_{eff} будут в основном определяться изменением эффективного показателя преломления структуры ПАОА-Аг-молекулярная пленка адсорбированного газа.

Для соседних интерференционных максимумов соотношение (1) можно записать как

$$2n_{eff}L_p \cos \theta = m\lambda_m, \quad (3.1)$$

$$2n_{eff}L_p \cos \theta = (m + 1)\lambda_{m+1}, \quad (3.2)$$

где λ_m и λ_{m+1} – длины волн интерференционных максимумов.

Если известны положения интерференционных максимумов и толщина мембраны, то из

соотношений (3) нетрудно определить эффективный показатель преломления мембраны n_{eff} :

$$2n_{eff}L_p \cos \theta \left(\frac{1}{\lambda_{m+1}} - \frac{1}{\lambda_m} \right) = 1. \quad (4)$$

В отличие от нормального падения света на поверхность мембраны, когда угол преломления не известен, эффективный показатель преломления удобно выражать через угол падения света на мембрану θ_0 :

$$n_{eff} = \sqrt{\sin^2 \theta_0 + \left[2L_p \left(\frac{\lambda_m - \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1}\lambda_m} \right) \right]^2}.$$

Помимо экспериментального метода эффективный показатель преломления мембраны можно определить из уравнения Бруггемана [19, 20], если известны показатели преломления объемного оксида алюминия (n_b) и материала, заполняющего поры (n_m):

$$(1 - P) \frac{n_b^2 - n_{eff}^2}{n_b^2 + 2n_{eff}^2} + P \frac{n_m^2 - n_{eff}^2}{n_m^2 + 2n_{eff}^2} = 0, \quad (5)$$

где P – пористость мембраны.

Линейная аппроксимация зависимости эффективного показателя мембраны в уравнении (5) от ее пористости показывает, что на воздухе при нулевой пористости мембраны объемный



показатель преломления оксида алюминия $n_b = 1.67 \pm 0.03$.

Оптические сенсоры на основе интерференционной спектроскопии могут контролировать захват аналита с использованием трех основных подходов: непосредственное отслеживание спектрального положения одной из полос, построение графика зависимости интерференционных максимумов от положения, обратного длине волны, и выполнение быстрого преобразования Фурье (БПФ) интерференционного спектра [21–23]. БПФ состоит в выполнении преобразования Фурье интерференционного спектра для преобразования нескольких колебаний в один пик. Полученный пик легко проследить, и его положение соответствует эффективной оптической толщине пористой пленки.

2. Результаты и их обсуждение

Обнаружение аналитов в реальном времени с помощью аффинных химических взаимодействий регулируется в основном двумя процессами: процессом ассоциации и процессом диссоциации. Во время процесса ассоциации интересующий аналит связывается с рецептором, присутствующим на сенсорной поверхности. Это связывание происходит посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи, электростатические взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса. В процессе диссоциации аналит полностью удаляется с сенсорной поверхности. Скорость, с которой аналит будет отделяться от рецептора, зависит от сродства между двумя аналитами и рецептором [24–27].

На рис. 4 показано идеальное измерение аффинной химической реакции в реальном времени в виде оптического зондирования в реальном времени. Мониторинг в реальном времени состоит из четырех отдельных областей: базовой линии (рис. 4, область I), кривой ассоциации (рис. 4, область II), области стабильного равновесия (рис. 4, область III) и кривой диссоциации (рис. 4, область IV).

Рассмотрим процессы ассоциации, т. е. связывания молекул аналита с поверхностью нанопористой мембраны ПАОА. В качестве аналита в наших экспериментах выбран поток газообразного аммиака. Согласно модели изотермы Ленгмюра отклик сенсора во время измерений в реальном времени должен следовать отрицательному экспоненциальному тренду, как показана

но в уравнении (6) [24]:

$$R = \frac{R_{\max}[A]}{K_D + [A]} (1 - e^{-k_{on}t}), \quad (6)$$

где R – отклик сенсора в момент времени t , R_{\max} – отклик сенсора в условиях насыщения, K_D – константа диссоциации, $[A]$ – концентрация аналита, k_{on} – скорость включения сенсора.

В реакции аффинности равновесие может быть достигнуто либо путем заполнения всех доступных участков связывания, либо путем уравнивания количества связывания аналита и количества несвязывания аналита в зависимости от концентрации. Скорость включения сенсора k_{on} можно представить, как $k_{on} = k_{ass}[A] - k_{diss}$, где k_{ass} и k_{diss} – скорости ассоциации (скорости связывания) и диссоциации (скорости развязки) химической реакции соответственно.

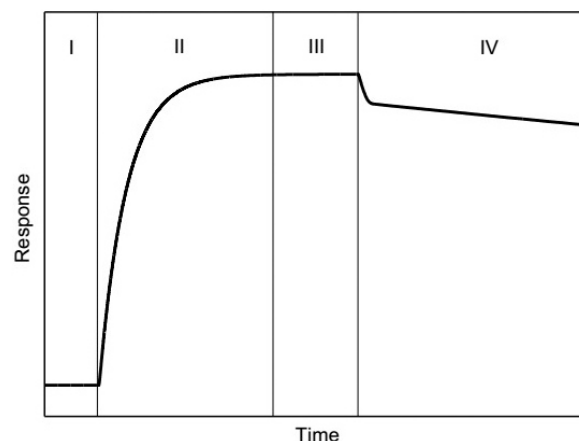


Рис. 4. Теоретическая кривая оптического зондирования в реальном времени: область I представляет собой базовую линию, область II – событие связывания, область III – область равновесия, область IV – диссоциацию аналита
Fig. 4. Theoretical real-time optoprobe curve: I represents the baseline, II represents the binding event, III represents the region of equilibrium, and IV represents the dissociation of the analyte

Несмотря на то, что теория молекулярного связывания объясняет кинетику сенсорики, эти уравнения не соответствуют реальным экспериментальным данным во время ассоциативных экспериментов. На самом деле наилучшее соответствие достигается путем наложения двух отрицательных экспонент вместо одной, предсказанной теоретической моделью. Эта вторая экспонента связана со способностью переносить аналит на чувствительную поверхность (т. е. со скоростью потока раствора аналита):

$$R = \frac{R_{\max}[A]}{K_D + [A]} (1 - e^{-k_{on1}t}) + C_1 (1 - e^{-k_{on2}t}), \quad (7)$$



где C_1 – константа, зависящая от массопереноса аналита, а k_{on1} и k_{on2} – скорость сенсора, первая из которых коррелирует со сродством молекул, а вторая – с массопереносом.

На рис. 5 показаны спектры оптического пропускания нанопористых мембран ПАОА со свободной и модифицированной серебром поверхностью в начальном состоянии без напуска газа в камеру. Здесь введены обозначения: кривая 1 – мембрана без пленки Ag; кривая 2 – с пленкой Ag толщиной 1.8 нм; кривая 3 – с пленкой Ag толщиной 3.6 нм; кривая 4 – с пленкой Ag толщиной 5.4 нм.

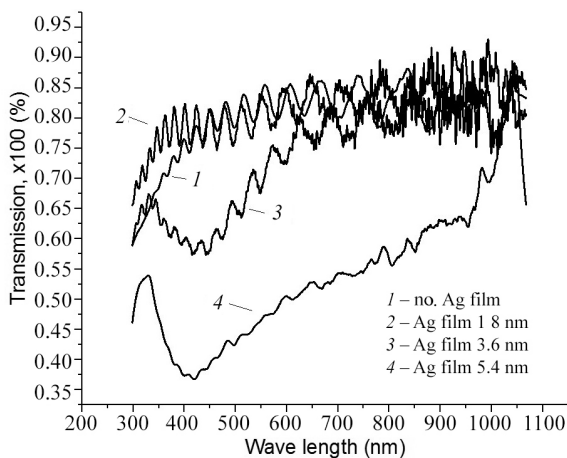


Рис. 5. Спектры оптического пропускания нанопористых мембран ПАОА без напуска газа в камеру: кривая 1 – мембрана без пленки Ag; кривая 2 – с пленкой Ag толщиной 1.8 нм; кривая 3 – с пленкой Ag толщиной 3.6 нм; кривая 4 – с пленкой Ag толщиной 5.4 нм

Fig. 5. Optical transmission spectra of PAAO nanoporous membranes without gas puffing into the chamber: curve 1 – membrane without Ag film; curve 2 – with an Ag film 1.8 nm thick; curve 3 – with an Ag film 3.6 nm thick; curve 4 – with an Ag film 5.4 nm thick

Отметим оптические особенности начального состояния мембран без напуска аммиака в измерительную камеру. Напыление тонких пленок серебра на поверхность нанопористой мембраны ПАОА приводит к изменению формы оптического сигнала. В спектре оптического пропускания появляется провал в области 430 нм, связанный с появлением поверхностного плазмонного резонанса в серебряных пленках [28]. Наиболее ярко этот резонанс проявляется в пленке с толщиной 5.4 нм. По сравнению со свободной поверхностью мембраны наличие тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм способствует увеличению оптической прозрачности мембраны в области длин волн 300–450 нм [29]. В области длин волн больше 600 нм оптические сигналы на мембранах

с пленками серебра 1.8 и 3.6 нм сопоставимы с сигналом свободной поверхности мембраны.

В нашей работе нанопористые мембраны ПАОА модифицированы ультратонкими пленками серебра толщиной менее 10 нм, которые обладают рядом особенностей. В работах [30, 31] показано, что для таких толщин характерна кластерно-островковая структура пленок с очень большим удельным сопротивлением по длине пленки. Для таких малых толщин характерны малое количество свободных электронов с малой величиной свободного пробега, ограниченной поверхностями пленки, кластерами и островками на пленке, что и приводит к малым значениям продольной проводимости пленки. С увеличением толщины пленки удельная проводимость пленки начинает резко возрастать. Для пленок серебра рост удельной проводимости наблюдается в диапазоне толщин 3–40 нм, а затем достигает своего насыщения. Для пленок серебра удельная проводимость в состоянии насыщения составляет около $2 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Поведение кривых 3 и 4 на рис. 5 подтверждает вышесказанное. Концентрация свободных электронов в пленке с толщиной 5.4 нм выше (кривая 4), чем для 3.6 нм (кривая 3), что приводит к смещению резонансной частоты локализованного поверхностного плазмонного резонанса на $20 \pm 1 \text{ нм}$ в область коротких длин волн.

В работе [32] исследовалась шероховатость тонких металлических пленок. Были получены нелинейные зависимости шероховатости поверхности, средних размеров зерна серебряных пленок от их толщины. Было отмечено, что по мере роста толщины пленок субмикронного диапазона сила и энергия их адгезии к подложке становится больше энергии взаимодействия осажденных атомов между собой, что приводит к изменению шероховатости поверхности пленок. С ростом толщины пленки шероховатость ее уменьшается. В ультратонких пленках толщиной менее 40 нм преобладает зернограничный механизм проводимости, обусловленный размерным эффектом. Такая особенность ультратонких пленок серебра отразилась и на аффинных взаимодействиях газового аналита с поверхностью нанопористой мембраны.

На рис. 6 приведены временные зависимости относительного изменения показателя преломления мембраны в газовом потоке аммиака от толщины серебряной пленки.

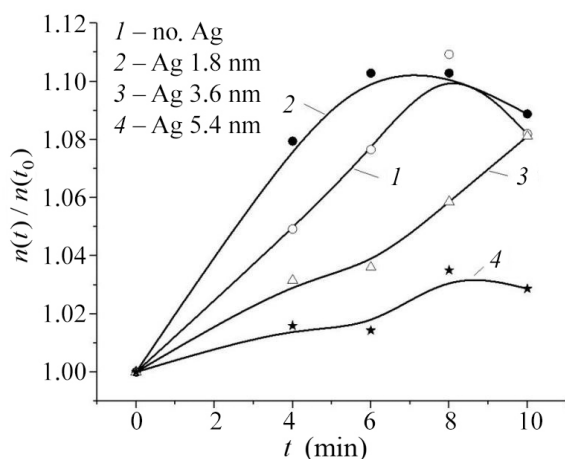


Рис. 6. Временные зависимости относительного изменения показателя преломления мембраны в газовом потоке аммиака от толщины серебряной пленки: кривая 1 – свободная поверхность мембраны; кривая 2 – пленка серебра толщиной 1.8 нм; кривая 3 – пленка серебра толщиной 3.6 нм; кривая 4 – пленка серебра толщиной 5.4 нм

Fig. 6. Time dependences of the relative change in the refractive index of the membrane in the ammonia gas flow on the thickness of the silver film: curve 1 – free surface of the membrane; curve 2 – silver film 1.8 nm; curve 3 – silver film 3.6 nm; curve 4 – silver film 5.4 nm

Наибольшее относительное изменение показателя преломления $n(t)/n(t_0)$ мембраны в потоке аммиака, где $n(t_0)$ – значение показателя преломления мембраны до напуска газа в камеру, отмечается для самой тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм (кривая 2). Состояние максимального относительного изменения показателя преломления наступает спустя 6–8 мин пребывания в газовом потоке. Стационарное состояние процессов молекулярного связывания аналита на поверхности мембраны и, соответственно, оптического сигнала может продолжаться достаточно долго до принятия специальных мер по очистке поверхности к следующему рабочему циклу (рис. 4, область IV). Мембрана со свободной поверхностью (кривая 1) показала меньшую сенсорную чувствительность на пары аммиака. На наш взгляд, это связано с тем, что шероховатость поверхности тонкой пленки выше, чем для свободной поверхности мембраны. Чем выше шероховатость поверхности мембраны, тем выше вероятность закрепления молекул газа на ее поверхности. Для пленок толщиной выше 3 нм металлизация поверхности приводит к уменьшению ее шероховатости. И чем больше толщина металлической пленки, тем сильнее «заглаживание» неровностей на поверхности мембраны.

Таким образом, существует пороговое значение толщины серебряной пленки, нанесенной

на поверхность нанопористой мембраны ПАОА, выше которого применение таких пленок в оптических сенсорах с механизмом многолучевой интерференции света не целесообразно.

Заключение

На основе синтезированных нанопористых мембран ПАОА со свободной и модифицированной поверхностью ультратонкими пленками серебра проведены экспериментальные исследования влияния потока аммиака на многолучевую интерференцию света в таких мембранах. Выявлено, что существенное влияние на спектры пропускания и сенсорную чувствительность мембран оказывает шероховатость поверхности и размерный эффект толщины серебряной пленки. Показано, что наибольшее относительное изменение показателя преломления мембраны в потоке аммиака наблюдается для самой тонкой пленки серебра толщиной 1.8 нм. Отмечается, что существует пороговое значение толщины серебряной пленки, нанесенной на поверхность нанопористой мембраны ПАОА, выше которого применение таких пленок в оптических сенсорах с механизмом многолучевой интерференции света, не целесообразно, а требуется использование иного механизма, например, механизма локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Список литературы

1. Ferré-Borrull J., Pallarès J., Macías G., Marsal L. F. Nanostructural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina for Biosensing Applications // *Materials*. 2014. Vol. 7. P. 5225–5253. <https://doi.org/10.3390/ma7075225>
2. Shi L., Endres T., Jeffries J. B., Dreier T., Schulz C. A Compact Fiber-Coupled NIR/MIR Laser Absorption Instrument for the Simultaneous Measurement of Gas-Phase Temperature and CO, CO₂, and H₂O Concentration // *Sensors*. 2022. Vol. 22, iss. 1. P. 1286–1308. <https://doi.org/10.3390/s22031286>
3. Tang Y., Guo J., Chen Y., Huang J. Optical Interferometric Force Sensor Based on a Buckled Beam // *IEEE Sensors Journal*. 2022. Vol. 22, № 2. P. 1301–1308.
4. Васильков М. Ю., Михайлов И. Н., Исаев А. Е., Сафошкин Д. З., Кособудский И. Д., Ушаков Н. М. Синтез и изучение композиционного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного нанонитями серебра // *РЭНСИТ*. 2021. Т. 13, № 1. С. 39–44. <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.039>
5. Fedorov F. S., Goldt A. E., Zamansky K., Vasilkov M. Yu., Gaev A., Lantsberg A. V., Zaytsev V., Aslyamov T., Nasibulin A. G. Bi-hierarchical porous Pt microspheres grown on Ti wire with TiO₂ nanotubes layer for



- selective alcohol sensing // *Oxford Open Energy*. 2022. Vol. 1. Article number oiac004. <https://doi.org/10.1093/oenergy/oiac004>
6. *Srimathi I. R., Pung A. J., Li Y., Rumpf R. C., Johnson E. G.* Fabrication of metal-oxide nano-hairs for effective index optical elements // *Optics Express*. 2013. Vol. 21, № 16. P. 18733–18741. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018733>
 7. *Memon S. F., Wang R., Strunz B., Chowdhry B. S., Pembroke J. T., Lewis E.* A Review of Optical Fibre Ethanol Sensors: Current State and Future Prospects // *Sensors*. 2022. Vol. 22, № 3. Article number 950. <https://doi.org/10.3390/s22030950>
 8. *Santos A., Kumeria T., Losic D.* Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors // *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 44. P. 25–38. <https://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.007>
 9. *Duan W., Yan F., Wang Y., Zhang H., Ma L., Wen D., Wang W., Sheng G., Wang Q.* A Laser-Based Multipass Absorption Sensor for Sub-ppm Detection of Methane, Acetylene and Ammonia // *Sensors*. 2022. Vol. 22. P. 556–570. <https://doi.org/10.3390/s22020556>
 10. *Gauglitz G., Krause-Bonte J.* Spectral Interference Refractometry by Diode Array Spectrometry // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60. P. 2609–2612.
 11. *Kumeria T., Losic D.* Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) // *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.* 2011. Vol. 5, iss. 10–11. P. 406–408. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105425>
 12. *Bellancini M., Cercenelli L., Severi S., Comai G., Marcell E.* Development of a CO₂ Sensor for Extracorporeal Life Support Applications // *Sensors*. 2020. Vol. 20. P. 3613–3631. <https://doi.org/10.3390/s20133613>
 13. *D'Amato F., Viciani S., Montori A., Barucci M., Morreale C., Bertagna S., Migliavacca G.* Spectroscopic Techniques versus Pitot Tube for the Measurement of Flow Velocity in Narrow Ducts // *Sensors*. 2020. Vol. 20. P. 7349–7368. <https://doi.org/10.3390/s20247349>
 14. *Tao J., Zhang Q., Xiao Y., Li X., Yao P., Pang W., Zhang H., Duan X., Zhang D., Liu J.* A Microfluidic-Based Fabry-Pérot Gas Sensor // *Micromachines*. 2016. Vol. 7. P. 36–46. <https://doi.org/10.3390/mi7030036>
 15. *Chang T.-C., Sun A. Y., Huang Yu.-C., Wang Ch.-H., Wang Sh.-Ch., Chau L.-K.* Integration of Power-Free and Self-Contained Microfluidic Chip with Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Aptasensor for Rapid Detection of SARS-CoV-2 // *Nucleocapsid Protein. Biosensors*. 2022. Vol. 12, № 10. Article number 785. <https://doi.org/10.3390/bios12100785>
 16. *Evans R. M., Edwards D. A.* Receptor heterogeneity in optical biosensors // *J. Math. Biol.* 2018. Vol. 76. P. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 17. *Васильков М. Ю., Михайлов И. Н., Никулин Ю. В., Волчков С. С., Зимняков Д. А., Ушаков Н. М.* Спектральные оптические свойства нанокерамических пористых мембран на основе анодного оксида алюминия и покрытия из серебра в парах аммиака // *Оптика и спектроскопия*. 2022. Т. 130, вып. 2. С. 305–310. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.02.52000.2244-21>
 18. *Nielsch K., Choi J., Schwim K., Wehrspohn R. B., Gösele U.* Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% Porosity Rule // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2. P. 677–680.
 19. *Santos A., Balderrama V. S., Alba M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F.* Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Toward Smart Optical Biosensors // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 1050–1054.
 20. *Moiseev S. G.* Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions // *Russian Physics Journal*. 2009. Vol. 52, № 11. P. 1121–1127. <https://doi.org/1064-8887/09/5211-1121>
 21. *Sundararajan Ann., Pericas Pep C., Wiegierink R. J., Lötters J. C.* Silicon rich silicon nitride microchannels to determine fluid composition by near infrared absorbance // *Proc. of IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS)*. Tokyo, 2022. P. 676–679. <https://doi.org/10.1109/MEMS51670.2022.9699647>
 22. *Beganovic A., Krzysztof B., Henn R., Huck C. W.* Handling of uncertainty due to interference fringe in FT-NIR transmittance spectroscopy – Performance comparison of interference elimination techniques using glucose-water system // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 197. P. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.069>
 23. *Mun K.-S., Alvarez S. D., Choi W.-Y., Sailor M. J.* A Stable Optical Interferometric Biosensor Base don TiO₂ Nanotube Arrays // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 2070–2076.
 24. *Edwards P., Leatherbarrow R. J.* Determination of Association Rate Constants by an Optical Biosensor Using Initial Rate Analysis // *Anal. Biochem.* 1997. Vol. 246. P. 1–6.
 25. *Chang T.-C., Wu C.-C., Wang S.-C., Chau L.-K., Hsieh W.-H.* Using A Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Biosensor To Determine Kinetic Constants of Antigen – Antibody Binding Reaction // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85, № 1. P. 245–250. <https://doi.org/10.1021/ac302590n>
 26. *Evans R. M., Edwards D. A.* Receptor heterogeneity in optical biosensors // *Bulletin of Mathematical Biology*. 2018. Vol. 76. P. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 27. *Evans R. M., Edwards D. A.* Transport Effects on Multiple-Component Reactions in Optical Biosensors // *Bull. Math. Biol.* 2017. Vol. 79. P. 2215–2241. <https://doi.org/10.1007/s11538-017-0327-9>
 28. *Shalabney A., Abdulhalim I.* Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors // *Laser Photonics Rev.* 2011. Vol. 5, № 4. P. 571–606. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000009>
 29. *Moiseev S. G.* Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating // *App. Phys. A*. 2011. Vol. 103. P. 619–622. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6193-z>



30. Maréchal N., Quesnel E., Pauleau Y. Silver thin films deposited by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 1994. Vol. 241, iss. 1–2. P. 34–38.
 31. Полонянкин Д. А., Блесман А. И., Постников Д. В. Влияние микроструктуры и шероховатости поверхности на электропроводность тонких пленок из меди и серебра, полученных методом магнетронного распыления // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2017. Т. 5, № 2. С. 204–208. <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2017-5-2-204-208>
 32. Ke Y., Zahid F., Timoshevskii V., Xia K., Gall D., Guo H. Resistivity of thin Cu films with surface roughness // *Physical Review B*. 2009. Vol. 79. Article number 155406.
- References**
1. Josep Ferré-Borrull, Josep Pallarès, Gerard Macías, Lluís F. Marsal Nanostructural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina for Biosensing Applications. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 5225–5253. <https://doi.org/10.3390/ma7075225>
 2. Lin Shi, Torsten Endres, Jay B. Jeffries, Thomas Dreier, Christof Schulz. A Compact Fiber-Coupled NIR / MIR Laser Absorption Instrument for the Simultaneous Measurement of Gas-Phase Temperature and CO, CO₂, and H₂O Concentration. *Sensors*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 1286–1308. <https://doi.org/10.3390/s22031286>
 3. Yan Tang, Jing Guo, Yizheng Chen, Jie Huang. Optical Interferometric Force Sensor Based on a Buckled Beam. *IEEE Sensors Journal*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 1301–1308.
 4. Vasilkov M. Y., Mikhailov I. N., Isaev A. E., Safoshkin D. Z., Kosobudskii I. D., Ushakov N. M. Composite material based on porous anodic aluminum oxide modified with silver nanowires. *RENSIT*, 2021, vol. 13, no. 1, pp. 39–44 (in Russian). <https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.039>
 5. Fedorov F. S., Goldt A. E., Zamansky K., Vasilkov M. Yu., Gaev A., Lantsberg A. V., Zaytsev V., Aslyamov T., Nasibulin A. G. Bi-hierarchical porous Pt microspheres grown on Ti wire with TiO₂ nanotubes layer for selective alcohol sensing. *Oxford Open Energy*, 2022, vol. 1, article no. oiac004. <https://doi.org/10.1093/ooenergy/oiac004>
 6. Indumathi Raghu Srimathi, Aaron J. Pung, Yuan Li, Raymond C. Rumpf, Eric G. Johnson. Fabrication of metal-oxide nano-hairs for effective index optical elements. *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 16, pp. 18733–18741. <https://doi.org/10.1364/OE.21.018733>
 7. Sanobar Farheen Memon, Ruoning Wang, Bob Strunz, Bhawani Shankar Chowdhry, J. Tony Pembroke, Elfed Lewis. A Review of Optical Fibre Ethanol Sensors: Current State and Future Prospects. *Sensors*, 2022, vol. 22, no. 3, article no. 950. <https://doi.org/10.3390/s22030950>
 8. Santos A. Tushar Kumeria T., Dusan Losic. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 44, pp. 25–38. <https://dx.doi.org/10.1016/j.trac.~2012.11.007>
 9. Wei Duan, Fuwu Yan, Yu Wang, Hui Zhang, Liuha Ma, Daxin Wen, Wei Wang, Gang Sheng, Qiang Wang. A Laser-Based Multipass Absorption Sensor for Sub-ppm Detection of Methane, Acetylene and Ammonia. *Sensors*, 2022, vol. 22, pp. 556–570. <https://doi.org/10.3390/s22020556>
 10. Gauglitz G., Krause-Bonte J. Spectral Interference Refractometry by Diode Array Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1988, vol. 60, pp. 2609–2612.
 11. Kumeria T., Losic D. Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO). *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.*, 2011, vol. 5, iss. 10–11, pp. 406–408. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105425>
 12. Michele Bellancini, Laura Cercenelli, Stefano Severi, Guido Comai, Emanuela Marcell. Development of a CO₂ Sensor for Extracorporeal Life Support Applications. *Sensors*, 2020, vol. 20, pp. 3613–3631. <https://doi.org/10.3390/s20133613>
 13. Francesco D’Amato, Silvia Viciani, Alessio Montori, Marco Barucci, Carmen Morreale, Silvia Bertagna, Gabriele Migliavacca. Spectroscopic Techniques versus Pitot Tube for the Measurement of Flow Velocity in Narrow Ducts. *Sensors*, 2020, vol. 20, pp. 7349–7368. <https://doi.org/10.3390/s20247349>
 14. Jin Tao, Qiankun Zhang, Yunfeng Xiao, Xiaoying Li, Pei Yao, Wei Pang, Hao Zhang, Xuexin Duan, Daihua Zhang, Jing Liu. A Microfluidic-Based Fabry-Pérot Gas Senso. *Micromachines*, 2016, vol. 7, pp. 36–46. <https://doi.org/10.3390/mi7030036>
 15. Ting-Chou Chang, Aileen Y. Sun, Yu-Chung Huang, Chih-Hui Wang, Shau-Chun Wang, Lai-Kwan Chau. Integration of Power-Free and Self-Contained Microfluidic Chip with Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Aptasensor for Rapid Detection of SARS-CoV-2. *Nucleocapsid Protein. Biosensors*, 2022, vol. 12, no. 10, article no. 785. <https://doi.org/10.3390/bios12100785>
 16. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Receptor heterogeneity in optical biosensors. *J. Math. Biol.*, 2018, vol. 76, pp. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
 17. Vasilkov M. Y., Mikhailov I. N., Nikulin Y. V., Volchkov S. S., Zimnyakov D. A., Ushakov N. M. Spectral optical properties of ceramic nanoporous membranes based on anodic aluminium oxide coated silver in ammonia vapors. *Optics and Spectroscopy*, 2022, vol. 130, iss. 2, pp. 276–281 (in Russian). <https://doi.org/10.21883/EOS.2022.02.53223.2244-21>
 18. Nielsch K., Choi J., Schwim K., Wehrspohn R. B., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% Porosity Rule. *Nano Lett.*, 2002, vol. 2, pp. 677–680.
 19. Santos A., Balderrama V. S., Alba M., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L. F. Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Toward Smart Optical Biosensors. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 1050–1054.
 20. Moiseev S. G. Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions. *Russian Physics Journal*, 2009, vol. 52, no. 11, pp. 1121–1127. <https://doi.org/1064-8887/09/5211-1121>



21. Anneirudh Sundararajan, Pep Canyelles Pericas, Remco J. Wiegerink, Joost C. Lötters. Silicon rich silicon nitride microchannels to determine fluid composition by near infrared absorbance. *Proc. of IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS)*. Tokyo, 2022, pp. 676–679. <https://doi.org/10.1109/MEMS51670.2022.9699647>
22. Anel Beganovic, Krzysztof B., Raphael Henn, Christian W. Huck Handling of uncertainty due to interference fringe in FT-NIR transmittance spectroscopy – Performance comparison of interference elimination techniques using glucose-water system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 197, pp. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.069>
23. Mun K.-S., Alvarez S. D., Choi W.-Y., Sailor M. J. A Stable, Label-free Optical Interferometric Biosensor Base don TiO₂ Nanotube Arrays. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 2070–2076.
24. Edwards P. R., Leatherbarrow R. J. Determination of Association Rate Constants by an Optical Biosensor Using Initial Rate Analysis. *Anal. Biochem.*, 1997, vol. 246, pp. 1–6.
25. Ting-Chou Chang, Chao-Ching Wu, Shau-Chun Wang, Lai-Kwan Cha, Wen-Hsin Hsieh. Using A Fiber Optic Particle Plasmon Resonance Biosensor To Determine Kinetic Constants of Antigen – Antibody Binding Reaction. *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, no. 1, pp. 245–250. <https://doi.org/10.1021/ac302590n>
26. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Receptor heterogeneity in optical biosensors. *J. Math. Biol.*, 2018, vol. 76, pp. 795–816. <https://doi.org/10.1007/s00285-017-1158-x>
27. Ryan M. Evans, David A. Edwards. Transport Effects on Multiple-Component Reactions in Optical Biosensors. *Bulletin of Mathematical Biology*, 2017, vol. 79, pp. 2215–2241. <https://doi.org/10.1007/s11538-017-0327-9>
28. Shalabney A., Abdulhalim I. Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors. *Laser Photonics Rev.*, 2011, vol. 5, no. 4, pp. 571–606. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000009>
29. Moiseev S. G. Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating. *Appl. Phys. A*, 2011, vol. 103, pp. 619–622. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6193-z>
30. Maréchal N., Quesnel E., Pauleau Y. Silver thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1994, vol. 241, iss. 1–2, pp. 34–38.
31. Polonyankin D. A., Blesman A. I., Postnikov D. V. Influence of microstructure and surface roughness on the electrical conductivity of thin films of copper and silver obtained by magnetron sputtering. *Dinamika system, mekhanizmov i mashin* [Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines], 2017, vol. 5, no. 2, pp. 204–208 (in Russian). <https://doi.org/10.25206/2310-9793-2017-5-2-204-208>
32. Ke Y., Zahid F., Timoshevskii V., Xia K., Gall D., Guo H. Resistivity of thin Cu films with surface roughness. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, article no. 155406.

Поступила в редакцию 06.04.2023; одобрена после рецензирования 30.05.2023; принята к публикации 15.06.2023
The article was submitted 06.04.2023; approved after reviewing 30.05.2023; accepted for publication 15.06.2023