

**Г.В. Дорожинський, О.М. Ляпін, Г.В. Дорожинська,
В.П. Маслов**

СТАН ТА ПРОБЛЕМИ РОЗРОБКИ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПРИЛАДІВ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ (ОГЛЯД)

В огляді наведено основні напрямки удосконалення технології та конструкції існуючих сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) для збільшення їх чутливості і точності вимірювання. Показано, що зменшення шорсткості поверхні плазмон-несучого шару сенсора і застосування додаткового діелектричного шару з розвиненою поверхнею, дозволяє більш ніж в два рази підвищити чутливість за рахунок збільшення площі поверхні взаємодії сенсора з досліджуваною речовиною. Основним технічним прийомом для зменшення шорсткості поверхні є термічний відпал, а найкращий результат досягається при температурі 120 °С. У більшості випадків як діелектричний шар використовують оксиди металів Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_x і ZnO , що дозволяє досягти детектування зміни показника заломлення досліджуваної речовини близько $1 \cdot 10^{-9}$. Це на порядок нижче, ніж в існуючих комерційних аналітичних приладах, які працюють на основі явища поверхневого плазмонного резонансу. В огляді наведено перспективні напрямки розвитку сенсорів ППР, такі як застосування багатшарових графенових покриттів і полімерних шарів, отриманих полімеризацією у високочастотній плазмі інертного газу. Подальший розвиток сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу, на нашу думку, буде спрямований на збільшення селективності, зносостійкості поверхні чутливих елементів, а також на розробку методів регенерації рецепторів для багаторазового використання чутливих елементів.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсори, технологія, матеріали покриттів.

1. ВСТУП

Сучасні тенденції розвитку аналітичних пристроїв передбачають зменшення розмірів як устаткування в цілому, так і сенсорів шляхом використання одного чипа – Lab-on-Chip (LOC) [1]. Обладнання з технологією LOC може включати більшість сучасних технологій аналізу, таких як електрохімічні, механічні та оптичні методи. Відомо, що оптичні методи мають високу швидкість роботи і дозволяють досягти високої точності та чутливості при вимірюваннях. Перевагами цієї технології є зменшення об'єму зразків та реагентів, підвищення автоматизації процесу вимірювання та зменшення часу вимірювання. До перспективних оптичних методів аналізу різних сполук та мікрооб'єктів, а також процесів на молекулярному рівні належить зокрема рефрактометричний метод, оснований на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). У порівнянні з традиційними методами вимірювання, метод ППР забезпечує можливість вивчення процесів молекулярної взаємодії в шарах мікронної товщини в масштабах реального часу, не потребує маркерів або флуоресцентних міток та великого об'єму зразка досліджуваної речовини (аналіту), необхідного для вимірювань (меншого ніж 10 мкл). Оптичні вимірювання на основі явища ППР широко застосовуються в хімічному та біологічному аналізі для реєстрації молекулярної адсорбції в різних середовищах: газах, рідинах [2, 3] та твердих речовинах (наприклад, неорганічних твердих частинок [4] та органічних плівок типу Ленгмюра–Блоджетт [5]). Діагностичні прилади, котрі працюють з використанням явища ППР, мають високу чутливість до низьких концентрацій досліджуваних речовин, що дозволяє використовувати їх у якості точних аналітичних приладів у лабораторних дослідженнях, що проводяться в хімічній та фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, медицині та екології [6-9].

Сенсор ППР складається з чутливого шару, який забезпечує вибірккову взаємодію аналіту через відповідну хімічну реакцію та фізичний перетворювач, що перетворює відповідний хімічний сигнал у електричний чи оптичний. Останній може бути використаний для якісного або кількісного визначення досліджуваного аналіту. Саме цей чутливий шар визначає основні характеристики сенсорів, а саме: чутливість, селективність, межі виявлення тощо. Забезпечення заданих характеристик чутливого елемента можна досягти оптимізацією його конструкції, технології виготовлення та правильним вибором використовуваних матеріалів.

В огляді представлено сучасні технології та матеріали сенсорів в аналітичних пристроях на основі явища ППР.

2. СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

Явище ППР може спостерігати як різке зменшення інтенсивності світла, відбитого від поверхні межі двох середовищ з різними показниками заломлення при деякому певному (резонансному) куті падіння за умови наявності між цими середовищами тонкої плівки матеріалу (провідника чи сильно легованого напівпровідника) з високою електричною провідністю. При кутах, що відповідають повному внутрішньому відбиттю (ПВВ), електрони провідності тонкої плівки збуджуються під впливом лазерного випромінювання. ППР виникає у тонкій металевій плівці з негативною діелектричною проникністю, яка розташована на прозорій діелектричній підкладці. Величина кутового резонансу залежить від концентрації аналіту, що контактує з чутливим елементом. Як чутливий шар найчастіше використовуються метали з високою електропровідністю та хімічною інертністю.

Найбільш широко використовується метод збудження поверхневих плазмонів за допомогою скляної призми. У цьому випадку для забезпечення ПВВ необхідно виконати таку умову: показник заломлення досліджуваної речовини (n_d) повинен бути нижчим, ніж у призмі (n_p), тобто $n_d < n_p$. Для реалізації цього методу збудження є дві оптичні конфігурації, а саме: геометрія Кречмана та геометрія Отто. У геометрії Кречмана призма з високим показником заломлення n_p з'єднана з шаром метал-діелектрик, який складається з плівки, що має діелектричну проникність ϵ_m і товщину d , а також діелектрика з показником заломлення n_d , роль якого виконує досліджувана речовина. Ця схема використовується частіше, оскільки на практиці вона є більш простою у реалізації. Принцип роботи ППР пристроїв полягає у визначенні зміни показника заломлення аналіту шляхом спостереження за зміною мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$. Більшість пристроїв ППР розроблено за геометрією Кречмана, що складається з лазера, призми ПВВ, чутливого елемента та фотоприймача [10].

Найбільш поширеними джерелами для збудження поверхневих плазмонів є лазери. Характеристика відбиття $R(\theta)$ – це залежність інтенсивності відбитого лазерного випромінювання від кута його падіння на поверхню чутливого елемента (ЧЕ) в діапазоні кутів, більших від кута повного внутрішнього відбиття на межі ЧЕ–аналіт. Значення показника заломлення аналіту пов'язане зі значенням мінімуму характеристики відбиття $\Delta\theta_0$ через параметри елементів оптичної схеми приладу, такі як довжина хвилі лазера та показники заломлення чутливого елемента, призми ПВВ та аналіту. Якщо металевий шар ЧЕ є досить тонким (<200 нм), то значна частина електромагнітної хвилі, що поширюється в металі, може досягти протилежної поверхні цього шару. Тоді ППР стає чутливим до властивостей середовища, що контактує з металом. Положення мінімуму в кривій відбиття залежить від електричної поляризації (діелектричної проникності) цього середовища.

Коли змінюються властивості металевого шару або показника заломлення середовища, що перебуває вище цього шару, мінімум характеристики відбиття істотно зміщується. Тому на початку такі вимірювання характеристик відбиття розглядалися лише як чутливий спосіб вивчення оптичних властивостей та станів поверхонь металу [12]. Далі він став

використовуватися як найбільш точний метод рефрактометрії для визначення показників заломлення рідин та газів.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА МАТЕРІАЛИ СЕНСОРІВ

При створенні аналітичних пристроїв важливо проаналізувати вплив матеріалу та технології виготовлення чутливого елемента на чутливість сенсора через відносне зміщення мінімуму $R(\theta)$, на форму характеристик відбиття $R(\theta)$ і визначення точності положення мінімуму. Чутливість ППР приладів з призмовим збудженням за схемою Кречмана у конфігурації сканування кута з механічною розгорткою (у газоподібному і рідкому середовищах) при фіксованій довжині хвилі визначається як відношення між зсувом кута мінімуму кривої ППР (резонансного кута) $\Delta\theta_{\min}$ та зміною показника заломлення аналіту ΔN_a , яка викликала цей кутовий зсув [12].

3.1. Вплив технології виготовлення чутливого елемента

Важливим фактором є вплив рельєфу поверхні металевого шару на поглинання світла. Тому шорсткість поверхні шару істотно впливає на поширення поверхневих плазмонів. Внаслідок розсіювання енергії зменшується фазова швидкість плазмонів [13-16]. У цьому випадку форма кривої дисперсії змінюється, а резонансна частота поверхневих плазмонів зміщується. Якщо довжина хвилі падаючого світла фіксована, то зі зростанням шорсткості поверхні ЧЕ положення мінімуму характеристики відбиття зміщується у бік більших кутів, амплітуда відбиття в мінімумі резонансу (R_{\min}) зростає, характеристика відбиття розширюється, і як наслідок, похибка визначення точного кутового положення мінімуму зростає.

Основними факторами, що впливають на структуру та властивості металевих шарів, виготовлених термічним випаровуванням у вакуумі, є швидкість осадження та температура підкладки [17, 18].

У випадку золотого металевого шару швидкість осадження від 4 до 5 нм/с забезпечує шар з максимальною щільністю зерен, а також відтворюваними оптичними параметрами та гладкою однорідною поверхнею. Низька швидкість осадження (менша ніж 4 нм/с) призводить до утворення дрібнодисперсної, грубої та пухкої структури осаджених шарів, тоді як висока швидкість осадження призводить до крупнозернистої будови поверхні [19]. Щоб зменшити вплив рельєфу підкладки на шорсткість поверхні нанесених металевих шарів, поверхню підкладки готують за традиційною оптичною технологією [20].

Альтернативним способом впливу на структуру та властивості поверхні металевих шарів є термічний відпал [21]. Для шарів, що кристалізуються в умовах значного переохолодження при кімнатній температурі, термічний відпал є ефективним стабілізуючим чинником [22]. Така термічна обробка зменшує концентрацію дефектів у кристалічній ґратці, структура цих шарів переходить в більш стабільний термодинамічний стан, що супроводжується більш оптимальними оптичними властивостями [23]. У полікристалічних шарах золота та срібла найважливіші зміни структури зі збільшенням розмірів зерен відбуваються у перші 5-10 хвилин відпалу при відносно низьких температурах (не вищих за 300 °С) [24]. Щоб забезпечити мінімальну шорсткість, рекомендується відпалювати при температурі 120 °С [25].

Одним з перспективних технологічних способів підвищення точності та чутливості вимірювань є звуження характеристик відбиття $R(\theta)$, що може бути реалізовано шляхом зменшення шорсткості поверхні металу ЧЕ за рахунок зміни геометрії взаємного розташування підкладки та випарника.

Експериментально було встановлено, що при розташуванні поверхні підкладки під кутом 45° між нормаллю до підкладки та напрямком на випарник шорсткість поверхні зменшується в 2,5 раза: від 2 до 0,8 нм. Це призводить до звуження характеристик відбиття і збільшення відгуку сенсора в 1,5 раза при аналізі рідких середовищ та в 2 рази при аналізі газоподібних середовищ. Внаслідок звуження кривої ППР абсолютна похибка вимірювання аналіту зменшується в 5 разів: від $\pm 7 \cdot 10^{-6}$ до $\pm 1,2 \cdot 10^{-6}$. Отримані результати підтверджено авторами роботи [26]. Впровадження цієї нової технології для виготовлення металевого шару ЧЕ не тільки зменшує абсолютну похибку вимірювання аналіту, але, крім того, підвищує чутливість через зростання крутизни схилів кривої ППР та упорядкування структури поверхні ЧЕ [27, 28].

Основним і найпоширенішим технологічним прийомом для підвищення величини відгуку сенсора аналітичних приладів на основі явищ ППР є збільшення його площі поверхні взаємодії з досліджуваною речовиною. Чим більша площа чутливої поверхні, тим більші функціональні можливості відповідної наноструктури. Для збільшення відгуку сенсора також використовують дифракційну ґратку на поверхні плазмон-несучого шару (ПНШ) [29, 30].

3.2. Вплив типу матеріалу чутливого елемента

На практиці як матеріал ПНШ переважно використовують золото та срібло. Мідь та алюміній практично не використовуються: мідь – через високу здатність до окиснення, а алюміній – через дуже високе значення уявної частини діелектричної проникності ϵ_i , що істотно розширює характеристику відбиття.

У роботах [31-33] проаналізовано проблему оптимального вибору металу ЧЕ та довжини хвилі світла, що збуджує поверхневі плазмони, з точки зору досягнення максимальної чутливості та хімічної інертності поверхні сенсора. Відомо, що використання срібла дає змогу отримати досить вузький мінімум у характеристиці $R(\theta)$ у порівнянні з іншими металами. Тим не менш, робоча поверхня ЧЕ із золота є більш стабільною та хімічно інертною. Тому золото найбільш широко використовується як носій поверхневих плазмонів. Найбільш поширений варіант збільшення поверхні чутливого елемента забезпечується застосуванням додаткового пористого діелектричного шару [34].

У роботі [35] було запропоновано сенсор хвилевідного типу на основі плівки золота, покритої пористим оксидом алюмінію ($\text{por-Al}_2\text{O}_3$), отриманого анодуванням. Сенсор мав високу чутливість до молекул, адсорбованих в об'ємі структури $\text{por-Al}_2\text{O}_3$. У наступних роботах було використано нанопористі шари TiO_2 , полімерні плівки з циліндричними макродоменами та ін. У роботі [36] теоретично та експериментально встановлено, що введення адсорбату в структуру $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, сформовану анодуванням на шарі алюмінію, на порядок збільшує чутливість ППР сенсора. Було показано, що збільшення відгуку пов'язане зі збільшенням площі поверхні сенсорного елемента. Однак автори [36] зауважили, що при способі формування $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ анодуванням погіршується адгезія плівок ПНШ, що не дозволило їх використовувати для сенсорних потреб внаслідок відшарування ПНШ від підкладки під час вимірювань.

Серед різних способів формування матриць оксиду алюмінію були використані й лазерні, в тому числі і метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Метод успішно використовувався авторами [37, 38] при формуванні квантових точок кремнію і германію шляхом створення нанокompозитних структур, що включають Si (Ge) нанокристали в SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 матрицях.

У роботі [39] показано, що плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, отримані імпульсним лазерним осадженням, можуть бути використані для побудови чутливих елементів оптичних сенсорів вологості: при послідовному заміщенні у вимірювальній комірці кімнатного повітря на осушене зміщення кутового положення мінімуму поверхневого плазмонного резонансу

становило 0,4 градуси ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ RIU (refractive index unit – одиниця показника заломлення)), у той час як на чистій плівці золота ніяких зсувів мінімуму не спостерігали при заміщенні газового середовища. У роботі авторами відзначено, що отримана структура є гетерогенною і змінює свої адсорбуючі, оптичні властивості і геометричний профіль, що пов'язано з особливістю методу ІЛО. Такий стан речей робить практично неможливим досягнення повторюваності і стабільності результатів вимірювання показника заломлення за допомогою такої структури, тобто її можна використовувати тільки для якісного аналізу. В роботі [40] показано, що плівки $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, виготовлені імпульсним лазерним осадженням, можуть бути використані для побудови ЧЕ оптичних сенсорів вологості і парів розчинників. Авторами [41] показано, що плівки por-SiO_x , виготовлені термічним осадженням у вакуумі, можуть бути використані для побудови ЧЕ високочутливих оптичних сенсорів рідких і газоподібних речовин. У даній роботі показано збільшення відгуку сенсора мінімум у 6 разів за рахунок застосування додаткового шару. В роботі [42] досліджено характеристики ППР для пористих плівок золота, виготовлених методом ІЛО, але не досліджено їхні сенсорні властивості.

У роботі [43] збільшували чутливість сенсора шляхом використання в ролі адгезійного шару між ПНШ і призмою ПВВ оксиду цинку (ZnO). Оксид цинку отримували шляхом опромінення цинку високочастотним електромагнітним полем (13,56 МГц, 200 Вт) з підігрівом до 200 °С. Шари золота і хрому отримували електронно-променевим випаровуванням. Порівнювалася чутливість пропонованого сенсора з сенсором стандартного типу з адгезійним шаром хрому при заміщенні над ПНШ деіонізованої води розчинами етанолу різної концентрації. Автори заявляють про збільшення чутливості в 1,45 раза ($3,978 \cdot 10^{-6}$ до $6,76 \cdot 10^{-6}$ RIU).

У роботі [44] використовували наночастинки срібла, що закріплені на золотій поверхні ПНШ за допомогою самоорганізованого шару (self-assembled monolayer – SAM) 1-додекантіолом. Автори заявляють про збільшення чутливості в 1,6 раза ($\sim 6 \cdot 10^{-6}$ RIU) при аналізі рідких середовищ і в 9,4 раза ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ RIU) при аналізі газів.

У роботах [45, 46] використовували хвилевідний оптоволоконний метод збудження ППР. Для підвищення чутливості автори застосували оптоволокно із змінною геометрією (в зоні ПНШ оптоволокно звужувалося, що збільшувало щільність електромагнітної енергії) і додатковий діелектричний шар. У роботі [45] ПНШ являв собою шар алюмінію (8 нм), а діелектричний шар – оксид титану TiO_2 (60 нм) для діапазону довжин хвиль 750–850 нм, що збуджують поверхневий плазмон. Чутливість такого сенсора становила для рідких середовищ 4000 нм/RIU ($\sim 2,5 \cdot 10^{-7}$ RIU при кроці сканування довжини хвилі 0,001 нм). У роботі [46] ПНШ включав шар алюмінію (8 нм), а діелектричний шар – нітрид індію InN (30 нм). Чутливість такого сенсора для рідких середовищ становила 10800 нм/RIU ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ RIU при кроці сканування довжини хвилі 0,001 нм).

У роботі [47] автори використовували нанопористий оксид алюмінію, отриманий анодуванням, з періодичною структурою пор (наночашок) і кроком 60 нм. Причому, на пористий анодований алюміній наносили наночастинки золота, що покращувало адгезію біомолекул до сенсора. Чутливість сенсора становила для взаємодії антиген–антитіло 1 фг/мл, що відповідає зміні показника заломлення середовища над сенсором у $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ RIU.

При взаємодії досліджуваної речовини і ПНШ можливі такі процеси, як фізична адсорбція речовини і окиснення поверхні. Такі процеси призводять до деградації ЧЕ, а також до спотворення результату вимірювання внаслідок зміни фізичних характеристик як аналіту, так і ПНШ.

Для збільшення чутливості і селективності ППР сенсорів застосовують додаткові органічні полімерні шари каліксаренів, поліметилметакрилату, алкантіолів, складних оксидів і т.д. [48-50]. Для зменшення впливу температури на результати вимірювання ППР приладів застосовують локальну або комплексну термостабілізацію [51]. Крім того, забезпечення

заданої температури досліджуваної речовини необхідне для аналізу мутацій ДНК методом полімеразної ланцюгової реакції.

Недоліком існуючих технічних рішень є рознесення в просторі області нагрівання (охолодження) і області чутливості ППР, де проходить хімічна або біологічна реакція. Оскільки область чутливості ППР становить половину довжини хвилі лазерного випромінювання, при якому збуджуються плазмони (0,2–0,5 мкм), а відстань між джерелом нагрівання і поверхнею ЧЕ становить понад 100 мкм, має місце невідповідність температур заданої і робочої. Крім того, тимчасова затримка фронту теплового потоку в умовах високої чутливості ППР створює значну температурну похибку результату вимірювання. Ця проблема може бути вирішена шляхом об'єднання функцій ПНШ і нагрівника в одному ЧЕ. У роботі [52] ЧЕ на основі ІТО виконує функцію ПНШ і нагрівника.

4. РОЗВИТОК ППР ПРИЛАДІВ

В останні два десятиліття високі вимоги в області біологічних досліджень та фармацевтичної промисловості привели до успішної комерційної реалізації сенсорів на основі ППР. Комерційні пристрої ППР тепер доступні у ряді компаній, включаючи Bioscore [53], AutoLab, Biosensing Instrument, ICx Nomadics [54] (виробник SPREETA), Hofmann Sensorsysteme тощо. Більшість сучасних комерційних сенсорів ППР контролюють кутове та спектральне положення мінімуму характеристики відбиття або інтенсивність при фіксованому куті падіння і довжині хвилі. Такі ЧЕ здатні виявляти 1 пг/мм² біоматеріалу на поверхні біосенсора [55]. Ця чутливість є достатньою для вивчення багатьох взаємодій, що включають відносно великі молекули, такі як, наприклад, антигени–антитіла, білок–ДНК, ДНК–ДНК тощо [56].

Проте чутливість ще потребує значного покращення для виявлення аналітів з низькою молекулярною масою (як правило, меншою за 500 Да) [57, 58]. Основна проблема технології на основі ППР полягає в наявності фізичної межі виявлення. Межа виявлення визначається рівнем шумів та зазвичай оцінюється в 10⁻⁶...10⁻⁵ RIU для різних реалізацій сенсорів із кутовим, спектральним скануванням чи скануванням інтенсивності випромінювання [59]. У 2015 році фірма Bioscore повідомила, що межа детектування чутливого сенсора близька до значення 3·10⁻⁸ RIU (Bioscore T200), у той же час фірма Reichert повідомила про досягнення чутливості 1·10⁻⁷ RIU.

Наш аналіз даних літератури за останні 25 років дозволив з'ясувати тенденцію розвитку ППР приладів у зв'язку з підвищенням їх чутливості та зниженням їх межі виявлення. Починаючи з 1994 року, зросла кількість публікацій (рис. 1), а межа виявлення комерційними приладами концентрації аналіту в буфері знизилась у 160 разів – від 8 нг/мл до 50 пг/мл [60].

З огляду на зростання кількості публікацій, присвячених удосконаленню та застосуванню ППР приладів, можна зробити висновок, що цей напрямок наукових досліджень є актуальним та перспективним. Базуючись на вищезгаданому аналізі, можна очікувати, що кількість публікацій до 2020 року збільшиться до 9 тис. У майбутньому зменшення межі виявлення буде обмежено наявністю теплових шумів і шумів, викликаних тертям потоку рідини у вимірювальній кюветі ППР приладів, а також технологічними можливостями при підготовці аналітів.

У більшості випадків підсилення чутливості пов'язане із збільшенням електромагнітного поля на поверхні чутливого елемента. Граничне значення виявлення можна значно зменшити за допомогою систем з високим значенням співвідношення сигнал-шум на основі інтерферометрії, еліпсометрії або поляриметриї [61-63]. Провідні фірми, які виробляють ППР пристрої, а також наукове співтовариство вдосконалюють як технологію, так і дизайн ППР пристроїв з метою підвищення чутливості та точності вимірювань.

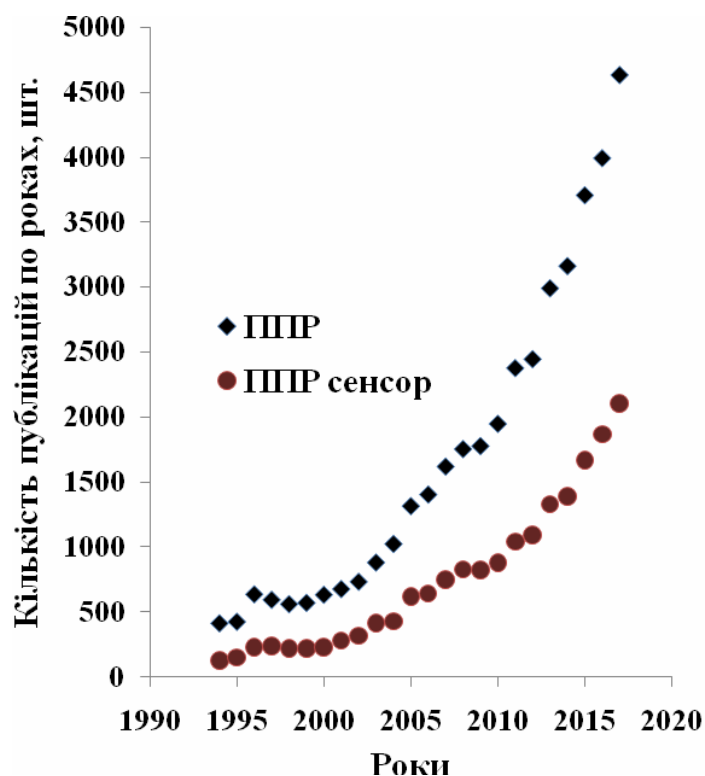


Рис. 1. Зростання кількості публікацій у галузі ППР-приладів протягом останніх 25 років за даними наукового порталу Science Direct по результатам пошуку за тегами «ППР» та «ППР-сенсор».

На початку 90-х років були проведені ініційовані експериментальні дослідження прикладних аспектів при побудові біосенсорів на основі явища ППР в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України. Конструктивно завершена модель рефрактометра ППР («Плазмон-3»), яка придатна для використання в біохімічних та біофізичних лабораторіях, була розроблена наприкінці 90-х років (1998 р.). До цього проекту були залучені висококваліфіковані фізики, програмісти та дизайнери, які в майбутньому сформували основу групи досліджень і розробок, що продовжувала подальший розвиток рефрактометрії ППР та її застосування в наукових дослідженнях. Біосенсор «Плазмон-5» був першим серійно спроможним одноканальним біосенсором на основі поверхневого плазмонного резонансу, який був розроблений в ІФН НАН України. Пізніше було створено двоканальний рефрактометр «Плазмон-6».

Пристрій з модельного ряду «Плазмон» успішно використовується у багатьох лабораторіях в Україні та за кордоном. На даний час в ІФН НАНУ розроблено двоканальні рефрактометри «Плазмон-6», «Плазмон-7», «Плазмон-71», «Плазмон-9» та восьмиканальний пристрій «Плазмон-8». Одна з моделей «Плазмон-71» дозволяє вимірювати показник заломлення в широкому діапазоні від 1 до 1,5 RIU з межею детектування $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ RIU та точністю $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ RIU [64]. Оптична схема приладів серії «Плазмон» побудована за геометрією Кречмана (рис. 2а) і складається з лазерного діода *I*, чутливого елемента *II*, півпентапризми *13* та двох фотоприймачів (*7*, *8*). Світло від лазерного діода проходить крізь півпентапризму *13*, відбивається від поверхні ЧЕ *II*, дзеркала на задній грані призми, додаткового дзеркала *9* та потрапляє на фотоприймач *7*. Плівка золота нанесена на скляну пластинку, що з'єднана з ретропризмою імерсійною рідиною. Побудова характеристики відбиття $R(\theta)$ виконується обертанням півпентапризми та одночасним вимірюванням інтенсивності відбитого від чутливого елемента світла. Канали сформовано вимірювальною кюветою *12* з поліметилметакрилату, котра встановлюється на ЧЕ за допомогою силіконового з'єднувального шару. Для збудження поверхневих плазмонів в обох каналах світло від ла-

зерного діода розділяється на два промені призмою 5. Контроль та стабілізація інтенсивності лазера забезпечуються фотоприймачем 6 та електронікою приладу відповідно. Для визначення показника заломлення аналіту та його зміни в часі в приладі передбачено два режими роботи: Multiple і Slope. В режимі Multiple (рис. 2б) виконується періодичне вимірювання кутового положення мінімуму характеристики відбиття $R(\theta)$, а в режимі Slope – періодичне вимірювання інтенсивності відбитого світла при постійному куті його падіння (рис. 2в). Зміна показника заломлення аналіту викликає зсув $R(\theta)$ з початкового положення (крива 1) у положення кінцеве (крива 2). В режимі Multiple для визначення цього зсуву виконується періодичне кутове сканування та одночасне вимірювання інтенсивності відбитого від ЧЕ світла (визначення коефіцієнта відбиття). Також автоматично визначається кутове положення мінімуму ППР кривої і таким чином вимірюється величина кутового зсуву $\Delta\theta_{\min}$.

Причому перед визначенням $\Delta\theta_{\min}$ виконується операція апроксимації вимірної характеристики відбиття $R(\theta)$ поліномом другого ступеню в околі її вимірюваного мінімуму. Потім визначається кутове положення мінімуму апроксимуючого поліному, котре є результатом вимірювання приладу.

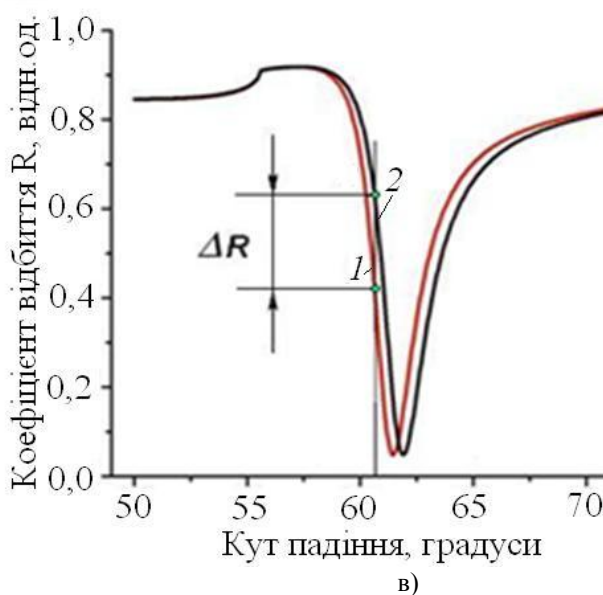
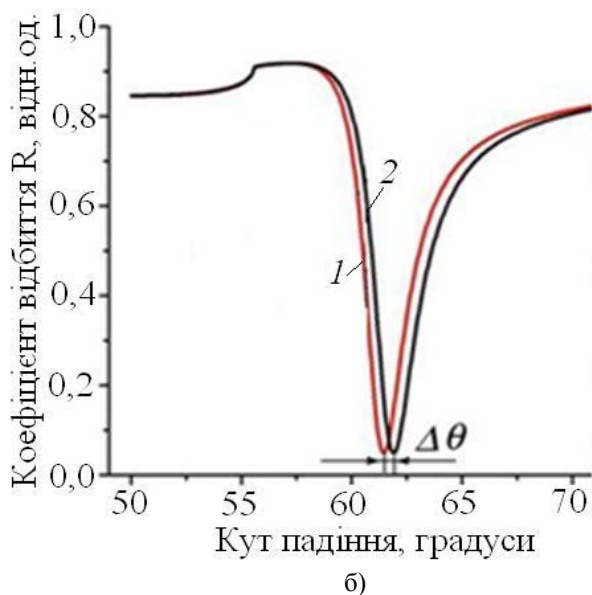
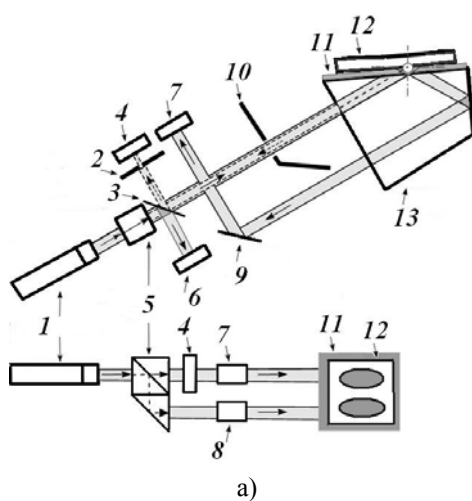


Рис. 2. Оптична схема приладів серії «Плазмон» (а), способи вимірювання зсуву мінімуму $\Delta\theta$ характеристики $R(\theta)$ (режим Multiple) (б) та зміни інтенсивності ΔR (режим Slope) (в).

У режимі Slope спочатку вимірюється вся характеристика відбиття $R(\theta)$ за допомогою кутового сканування, а потім на лінійному проміжку її лівого схилу задається робоча точка, яка характеризується певним кутовим положенням величиною θ_S . Значення величини θ_S вибирається оператором приладу або визначається автоматично в точці, де інтенсивність відбитого світла зменшується вдвічі, тобто за умовою, що коефіцієнт відбиття дорівнює $R_{50} = (R_{\max} - R_{\min}) \cdot 0,5$. При зміні показника заломлення аналіту резонансна крива зміщується і приладом вимірюється зміна інтенсивності відбитого світла ΔI_B (коефіцієнта відбиття ΔR) при постійному куті падіння θ_S . За величиною зміни $\Delta\theta_{\min}$ чи ΔR розраховується зміна показника заломлення аналіту ΔN_a . Всі пристрої мають додатковий електронний канал для запису даних із зовнішнього обладнання (наприклад, потенціостат в електрохімічних дослідженнях) синхронно з даними ППР. Аксесуари також включають термостабілізуючу кювету (до 95 °C), шприц та перистальтичний насос. Серія «Плазмон» – це універсальні вимірювальні прилади, призначені для використання в різних галузях промисловості та досліджень, котрі можуть працювати з комп'ютерами та мають комплексне та різнопланове програмне забезпечення. Розроблена програма дозволяє максимально використовувати можливості пристроїв при роботі в лабораторних умовах. Пристрої серії «Плазмон» здатні працювати автономно, що забезпечує можливість роботи у польових умовах. Найважливішою перевагою пристроїв «Плазмон» є невеликі розміри, мала вага (менша ніж 3 кг), блочно-модульна конструкція, що полегшує використання пристрою для різних галузей застосувань та для вивчення не лише рідких, а й газоподібних середовищ.

5. ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ППР СЕНСОРІВ

Переважає більшість чутливих елементів розташована на скляній підкладці, проте перспективніше використовувати підкладки з полімерів [65]. Щоб знизити взаємний вплив поверхні чутливого елемента та аналіту, а також продовжити термін його експлуатації, чутливий елемент додатково покривають інертним захисним шаром, який також може відігравати роль «цитоба» (додаткового шару між призмою зв'язку і ПНШ з показником заломлення, що відповідає показнику заломлення аналіту) в сенсорах з довгопробіжними поверхневими плазмонами [66-68]. Для поверхневої іммобілізації елементів біологічного походження на сенсорному металевому шарі широко використовуються шари SAM алкантіолатів або дисульфідів [69]. Сформований S-Au зв'язок є стабільним у повітрі та воді, але він розкладається під впливом ультрафіолетового опромінення і при температурах вищих за 70 °C. Більш того, упорядковуватись моношари можуть протягом кількох днів [70]. Тому існуючі підходи вимагають багато часу, а створені шари мають низьку стійкість при підвищеній температурі та під впливом ультрафіолетового опромінення. Одним з найбільш оптимальних варіантів для модифікації поверхні біосенсора є полімеризація плазми ультратонких функціональних плівок (товщина 5...20 нм). Такі тонкі шари забезпечують виникнення ППР та ефективну іммобілізацію COOH, NH₂, ангідриду або інших реактивних груп. На даний час полімери вже застосовуються для поліпшення біомолекулярної іммобілізації та адгезії клітин [71]. У порівнянні із SAM, ці покриття стабільні у більш широкому діапазоні умов незалежно від матеріалу підкладки і осідають набагато швидше і без використання розчинників. Після цього на поверхню Au можна іммобілізувати антитіло для виявлення аналіту біосенсором на основі явища ППР. У роботі [72] чутливі елементи ППР із Au були випробувані з різними буферними розчинами, сенсорний елемент з шаром SAM використовувався для порівняння. Перевірений сенсор є нестійким у часі. Шар частково деградований або ж послідовно змиваються молекули nereагуючих мономерів/олігомерів. Зважаючи на дуже подібну поведінку в каналі опорного потоку, можна зробити висновок, що полімер стабільний у всіх перевірених буферах, а поступова втрата рівня сигналу не залежить від рН у досліджуваному інтервалі.

Серед наноструктурних сенсорних систем вуглецевмісні наноматеріали виявилися перспективними через їх електричні властивості, які дуже чутливі до змін хімічного середовища. Крім того, велика площа поверхні, висока хімічна та термічна стабільність і функціоналізація наноструктур на основі вуглецю роблять їх придатними для створення високопродуктивних сенсорів. Останнім часом графен викликає величезний інтерес завдяки своїм надзвичайним електричним, хімічним, механічним, термічним та оптичним властивостям. Графенові матеріали використовуються як чутливі матеріали завдяки своїй великій питомій поверхневій площі та унікальним електричним властивостям, такими як висока рухливість носіїв заряду та низький електричний шум. Низку хімікатів, біомолекул, газів було виявлено саме з використанням графенових сенсорів [73].

6. ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто основні напрямки для підвищення чутливості та точності вимірювань сенсорів на основі явища ППР. Показано, що зниження шорсткості плазмон-несучого шару та застосування додаткового діелектричного шару з розвиненою поверхнею дозволяє збільшити більш ніж удвічі чутливість через збільшену поверхню взаємодії чутливого елемента та досліджуваної речовини.

Основним технічним способом зниження шорсткості поверхні є термічний відпал, при цьому найбільш оптимальний результат може бути досягнутий при температурі відпалу 120 °С. Перспективним технологічним шляхом підвищення точності та чутливості вимірювань є звуження характеристик відбиття $R(\theta)$, що може бути реалізовано за рахунок зменшення шорсткості шару металу ЧЕ при зміні геометрії взаємного розташування підкладки та випарника. Експериментально встановлено, що коли підкладка поміщається під кутом 45 градусів від нормалі в напрямку до випарника, а металевий шар ЧЕ наноситься багаторазово, шорсткість поверхні цього шару зменшується в 2,5 рази: від 2 до 0,8 нм. Як додатковий діелектричний шар часто використовуються оксиди металів Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_x та ZnO , а також нітриди, наприклад InN . Наявність цього додаткового діелектричного шару дозволяє знизити межу детектування при вимірюванні змін показника заломлення досліджуваної речовини до рівня $1 \cdot 10^{-9}$, що відповідає зв'язуванню комплементарних пар антиген-антитіло з концентрацією антигену 1 фг/мл. Це значення межі детектування на один порядок нижче, ніж в доступних комерційних аналітичних пристроях на основі явища ППР (наприклад $3 \cdot 10^{-8}$, що характерно для комерційного *Biacore T200*).

У даному огляді розглянуто перспективні напрямки розвитку сенсорики на базі ППР, наприклад, застосування багат шарових графенових покриттів та полімерних шарів, виготовлених з використанням полімеризації у високочастотній плазмі інертного газу.

На думку авторів, подальший розвиток сенсорів ППР буде спрямований на збільшення їх селективності, зносостійкості поверхні чутливого елемента, а також на розробку нових методів регенерації рецепторів для багаторазового використання чутливих елементів.

G.V. Dorozinsky, O.M. Lyapin, H.V. Dorozinska, V.P. Maslov

State-of-the art and problems in developing sensor elements of devices based on surface plasmon resonance phenomenon (Review)

Considered in this review have been main directions of developing technology and construction of the available sensors based on surface plasmon resonance (SPR) phenomenon to increase their sensitivity and accuracy of measurements. It has been shown that reducing roughness of the plasmon carrying layer in the sensor as well as application of an additional covering dielectric layer with developed surface enables more than two-fold increase in the sensitivity due to the twice increased surface of interaction between the sensor and studied substance. The main technical way enabling to diminish surface roughness is the thermal annealing, and the best result is usually reached for the annealing temperature 120 °C. In most cases, as a dielectric layer they use metal oxides Al₂O₃, TiO₂, SiO_x and ZnO, which allows attaining the detection limit in changes of the studied substance refraction index close to $1 \cdot 10^{-9}$, what is one order better than that in available commercial analytic devices based on SPR phenomenon. Shown in the review are promising directions to develop SPR sensorics such as application of multilayer graphene coatings and polymer layers prepared by polymerization in high-frequency plasma of inert gas. In our opinion, further development of these sensors will be directed to increasing the selectivity, wear resistance of the sensitive element surface as well as to developing the methods for regeneration of receptors suitable for multiple using the sensitive elements.

Keywords: surface plasmon resonance, sensors, technology, materials, polymer, graphene.

1. Matos Pires N. M., Dong T., Hanke U., Hoivik N. Recent developments in Optical detection technologies in Lab-on-a-Chip devices for biosensing applications. *Sensors* 2014. **14**. P. 15458–15479.
2. Matsubara K, Kawata S, Minami S. Optical Chemical sensor Based on Surface Plasmon Measurement. *Applied Optics*. 1988. **27**. P. 1160–1163.
3. Gridina N., Dorozinsky G., Khristosenko R., Maslov V., Samoylov A., Ushenin Yu., Shirshov Yu. Surface plasmon resonance biosensor. *Sensors & Transducers Journal*. 2013. **149**, № 2. P. 60–68.
4. Xu H, Kall M. Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors. *Sensors and Actuators*. 2003. **87**, № 2. P. 244–249.
5. Rella R., Siciliano P., Quaranta F. et al. Gas sensing measurements and analysis of the optical properties of poly [3-(butylthio)thiophene] Langmuir–Blodgett films. *Sensors and Actuators B*. 2000. **68**. P. 203–209.
6. Dorozinsky G., Liptuga A., Gordienko V., Maslov V., Pidgorny V. Diagnostics of motor oil quality by using the device based on surface plasmon resonance phenomenon. *Scholars J. Eng. and Technol*. 2015. **3**. P. 372–374.
7. Minunni M., Mascini M. Detection of pesticide in drinking water using real-time biospecific interaction analysis. *Anal. Lett*. 1993. **26**. P. 1441–1460.
8. Dharmalingam G., Joy N.A., Grisafe B., Carpenter M.A. Plasmonics-based detection of H₂ and CO: discrimination between reducing gases facilitated by material control. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012. **3**. P. 712–721.
9. Yanase Y., Hiragun T., Ishii K., Kawaguchi T. et al. Surface plasmon resonance for cell-based clinical diagnosis. *Sensors*. 2014. **14**. P. 4948–4959.
10. Kretschmann E., Reather H. Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light. *Z. Naturf.* 1968. **23A**. P. 2135–2136.
11. Shalabney A., Abdulhalim I. Electromagnetic field distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators A*. 2010. **159**. P. 24–32.
12. Kretschmann E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Z. Phys.* 1971. **241**. P. 313–324.
13. Kosobukin V.A. The effect of amplification of an external electric field near the surface of metals and its manifestation in spectroscopy. *Surface physics, chemistry, mechanics*. 1983. **12**. P. 5–21.
14. Braundmeier A.J., Arakawa E.T. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption. *J. Phys. Chem. Solids*. 1974. **35**. P. 517–520.
15. Weber W.H. Modulated surface-plasmon resonance for *in situ* metal-film surface studies. *Phys. Rev. Lett*. 1977. **39**. P. 153–156.
16. Rengevich O.V., Shirshov Y.M., Ushenin Y.V., Beketov A.G. Separate determination of thickness and optical parameters by surface plasmon resonance: accuracy consideration. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 1999. **2**, № 2. P. 28–35.
17. Severdenko V.P., Tochitskii E.I. *Structure of thin metal films*. Minsk, Science and technic, 1968.
18. Hollend L. *Deposition of thin films in vacuum*. Moscow-Leningrad, State energetic issue, 1963.
19. Majssel L., Gleng R. *Technology of thin film*, Volume 1. Moscow, Soviet radio, 1977.
20. Maslov V.P. *Physical-technological problems of connection of precision parts of optoelectronic devices*. Kyiv, Politehnika, 2012.
21. Tun R.E. *Structure of thin films. Physics of thin films, Volume 1*. Moscow, World, 1967.
22. Tochitskii E.I. *Crystallization and procession of thin films*. Minsk, Science and technic, 1976.

23. Kostuk V.P., Shkliarevskii I.N. Influence of conditions of preparation of silver and copper layers on their optical properties. *Optics and spectroscopy*. 1970. **29**, № 1. P. 195-197.
24. Vishniakov Ia.D. *Packing defects in the crystal structure*. Moscow, Science, 1970.
25. Snopok B.A., Kostyukevich E.V., Lysenko S.I., Lytvyn P.M., Lytvyn O.S., Mamykin S.V., Zynio S.A., Shepeliavii P.E., Kostyukevich S.A., Shirshov Yu.M., Venger E.F. Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2001. **4**, № 1. P. 56-69.
26. Kim N.-H., Choi M., Leem J.W., Yu J.S., Kim T.W., Kim T.-S., Byun K.M. Improved biomolecular detection based on a plasmonic nanoporous gold film fabricated by oblique angle deposition. *Optics Express*. 2015. **23**, № 14. P. 18777-18785.
27. Dorozinsky G.V., Maslov V.P. Advanced design and technology for production of sensor elements in devices based on surface plasmon resonance. *Machines. Technologies. Materials Journal*, 2014. **11**. P. 3-6.
28. Dorozinsky G., Doroshenko T., Maslov V. Influence of technological factors on sensitivity of analytical devices based on surface plasmon resonance. *Journal of Sensor Technology*. 2015. **5**. P. 54-61.
29. Dan'ko V.A., Dorozinsky G.V., Indutnyi I.Z., Myn'ko V.I., Ushenin Yu.V., Shepeliavii P.E., Lukaniuk M.V., Korchovyi A.A., Khrystosenko R.V. Nanopatterning of Au chips for SPR refractometer using interference lithography and chalcogenide photoresist. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2015. **18**, № 4. P. 438-442.
30. Indutnyi I., Ushenin Y., Hegemann D., Vandenbossche M., Myn'ko V., Lukaniuk M., Shepeliavii P., Korchovyi A., Khrystosenko R. Enhancing Surface Plasmon Resonance Detection Using Nanostructured Au Chips. *Nanoscale Research Letters*. 2016. **11**. P. 535.
31. De Bruijn H.E., Kooyman R.P.H., Greve J. Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations. *Applied Optics*. 1992. **31**, № 4. P. 440-442.
32. Davies J. Surface plasmon resonance - the technique and its applications to biomaterial processes. *Nanobiology*. 1994. **3**. P. 5-16.
33. Salamon Z., Macieod H.A., Tollin G. Surface plasmon resonance spectroscopy as a tool for investigating the biochemical and biophysical properties of membrane protein systems. II: Applications to biological systems. *Biochimica et biophysica acta*. 1997. **1331**. P. 131-152.
34. Homola J. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. **377**. P. 528-539.
35. Lau K.-H.A., Tan L.-S., Tamada K., Sander M.S., Knoll W. Highly sensitive detection of processes occurring inside nanoporous anodic alumina templates: a waveguide optical study. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**, № 30. P. 10812-10818.
36. Koutsioubas A.G., Spiliopoulos N., Anastas-Sopoulos D., Vradis A.A., Priftis G.D. Nanoporous alumina-enhanced surface plasmon resonance sensors. *J. Appl. Phys.* 2008. **103**, № 9. P. 094521-094527.
37. Kaganovich E.B., Manoilov E.G., Baziliuk I.R., Svechnikov S.V. Photoluminescence spectra of silicon nanocrystals. *FTP*. 2003. **37**, № 3. P. 353-357.
38. Kaganovich E.B., Korbutyak D.V., Kryuchenko Yu.V., Kupchak I.M., Manoilov E.G., Sachenko A.V. Exciton states and photoluminescence in Ge quantum dots. *Nanotechnology*. 2007. **18**. P. 295401-295405.
39. Ushenin Yu.V., Khristosenko R.V., Samoilo A.V., Gromovoi Yu.S., Kaganovich E.B., Manoilov E.G., Kravchenko S.O., Snopok B.A. Thin films of porous alumina obtained by pulsed laser deposition, for surface plasmon polariton-sensory structures. *Physics and chemistry of solid body*. 2012. **13**, № 1. P. 259-264.
40. Ushenin Yu.V., Khristosenko R.V., Samoilo A.V. and other. Optoelectronic sensor structures based on porous alumina films obtained by pulsed laser deposition. *Optoelectronics and semiconductor technology*. 2012. **47**. P. 40-45.
41. Vakaruk T.E., Gromovoi Yu.S., Danko V.A. and other. Appliance of porous SiO_x films in sensors based on surface plasmon resonance. *Optoelectronics and semiconductor technology*. 2013. **48**. P. 89-95.
42. Kladko V.P., Gudymenko O.Y., Kriviy S.B., Litvin P.M., Kaganovich E.B., Krishchenko I.M., Manoilov E.G. Reflectometry study of nanoporous films with arrays of gold nanoparticles. *Ukrainian Journal Physics*. 2014. **59**, № 9. P. 915-921.
43. Chiu Nan-Fu, Tu Yi-Chen, Huang Teng-Yi. Enhanced sensitivity of Anti-Symmetrically Structured Surface Plasmon Resonance Sensors with Zinc Oxide Intermediate Layers. *Sensors*. 2014. **14**. P.170-187.
44. Tanaka D., Shinohara S., Usukura E., Wang P., Okamoto K., Tamada K. High-sensitivity surface plasmon resonance sensors utilizing high-refractive-index silver nanoparticle sheets. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. **53**. P. 01AF01-01AF07.
45. Navarrete M.C., Díaz-Herrera N., González-Cano A., Esteban O. Surface plasmon resonance in the visible region in sensors based on tapered optical fibers. *Sensors and Actuators, B Chemie*. 2014. **190**. P. 881-885.
46. Esteban O., Naranjo F.B., Díaz-Herrera N., Valdueza-Felip S., Navarrete M.C., González-Cano A. High-sensitive SPR sensing with Indium Nitride as a dielectric overlay of optical fibers. *Sensors and Actuators, B Chemie*. 2011. **158**. P. 372-376.

47. Yeom S.H., Kim O.G., Kang B.H., Kim K.J.; Yuan H., Kwon D.H.; Kim H.R.; Kang S.W. Highly sensitive nano-porous lattice biosensor based on localized surface plasmon resonance and interference. *Opt.Express*. 2011. **19**. P. 22882-22891.
48. Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Shirshov Yu. M., Kostyukevych S.A., Samoylov A.V., Kalchenko V.I. Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2011. **14**, № 3. P. 313–320.
49. Slepicka P., Michaljanicová I., Ivorcík V. Controlled biopolymer roughness induced by plasma and excimer laser treatment. *Express polymer letters*. 2013. **7**, № 11. P. 950-958.
50. Fouad S., Sabri N., Jamal Z.A.Z., Poopalan P. Enhanced sensitivity of Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Bilayers of Silver-Barium Titanate. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. **8**, № 4(2). P. 04085(5pp).
51. Dorozinsky G., Maslov V., Samoylov A., Ushenin Yu. Reducing measurement uncertainty of instruments based on the phenomenon of surface plasmon resonance. *American Journal of Optics and Photonics*. 2013. **1**, № 3. P. 17-22.
52. Maslov V.P., Kachur N.V., Dorozinsky G.V. Investigation of Sensors Based on ITO Nanofilms in SPR-Devices. *American Journal of Optics and Photonics*. 2016. **3**. P. 20-24.
53. Liedberg B., Nylander C., Lundstrom I. Biosensing with surface plasmon resonance-how it all started. *Biosens. Bioelectron*. 1995. **10**. P. 1–9.
54. Melendez J. L. et al. A commercial solution for surface plasmon sensing. *Sens. Actuators B*. 1996. **35**. P. 212–216.
55. Schasfoort R. B.M., Tudos A. J. (eds.). *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. London, Royal Society of Chemistry, 2008.
56. Schuck P. Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules. *Annu.Rev.Biophys.Biomol.Struct.* 1997. **26**. P. 541–566.
57. Karlsson R., Mol J. SPR for molecular interaction analysis: a review of emerging application areas. *Recognit*. 2004. **17**. P. 151–161
58. Cooper M. A. Optical biosensors in drug discovery. *Nat. Rev. Drug Discov*. 2002. **1**. P. 515–528.
59. Huang Y., Ho H.P., Kong S. K., Kabashin A. V. Phase-sensitive surface plasmon resonance biosensors: methodology, instrumentation and applications. *Ann. Phys. (Berlin)*. 2012. **524**, № 11. P. 637–662.
60. Dorozinsky G., Maslov V., Ushenin Yu. *Sensor devices based on surface plasmon resonance*. Kyiv, Politehnika, 2016.
61. Hlubina P., Duliakova M., Kadulova M., Ciprian D. Spectral interferometry-based surface plasmon resonance sensor. *Optics Communications*. 2015. **354**. P. 240-245.
62. Phan Q.-H., Yang P.-M., Lo Y.-L. Surface plasmon resonance prism coupler for gas sensing based on Stokes polarimetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. **216**. P. 247-254
63. Kalas B., Nador J., Agocs E., Saftics A., Kurunczi S., Fried M., Petrik P. Protein adsorption monitored by plasmon-enhanced semi-cylindrical Kretschmann ellipsometry. *Applied Surface Science*. 2017. **421**. P. 585-592
64. Maslov V.P., Ushenin Yu.V., Dorozinsky G.V., Dorozynska H.V. Prospective Directions for the Development of Surface Plasmon Resonance Studies in Ukraine. *Journal of Lasers, Optics and Photonics*. 2018. **4**, № 3. P. 1000166 (4 pp).
65. Костюкевич С.О., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Коптюх А.А., Москаленко Н.Л., Лисюк В.О., Погода В.І. Сенсор поверхневого плазмонного резонансу з чутливим елементом на полімерній основі. *Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка*. 2016. **51**. P. 143-149.
66. Hastings J.T., Guo J., Keathley P.D., Kumaresh P.B., Wei Y., Law S., Bachas L.G. .Optimal Self-referenced sensing using long- and short- range surface plasmons. *Optics express*. 2007. **15**, № 26. P. 17661-17672.
67. Maharana P. K., Srivastava T., Jha R. Low index dielectric mediated surface plasmon resonance sensor based on graphene for near infrared measurements. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. **47**. P. 385102 (11pp).
68. Mitsushio M., Nagaura A., Yoshidome T., Higo M. Molecular selectivity development of Teflon® AF1600-coated gold-deposited surface plasmon resonance-based glass rod sensor. *Progress in Organic Coatings*. 2015. **79**. P. 62–67.
69. Lofas S. et al. Surface plasmon resonance biosensors of antibody. *Biosens. Bioelectron*. 2007. **22**. P. 1020-1026.
70. Kaiki Tsugimura et al. Oriented antibody immobilization on self-assembled monolayers applied as impedance biosensors. *12th International Conference on Nanomolecular Electronics (ICNME)*. 2017. **924**. P. 012015 (9 pp).
71. Makhneva E., Obrusník A., Farka Z., Skládal P., Vandenbossche M., Hegemann D., Zajíčková L. Carboxyl-rich plasma polymer surfaces in surface plasmon resonance immunosensing. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017. **57**, № 1S. P. 01AG06
72. Kovař D, Makhneva E, Dorozinsky G, Manakhov A, Zajíčková L, Skladal P. Study of carboxy-rich plasma polymer for biosensors. *Proceedings of VII International conference on innovations in thin film processing and characterization (ITFPC-2015)*. 2015. **17**. P. 131.
73. Seba S. Varghese, Sunil Lonkara, K.K. Singh, Sundaram Swaminathan, Ahmed Abdala. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 2015. **218**. P. 160–183.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки, 03680 Київ, Україна
E-mail: gvorozinsky@ukr.net