

DOI: <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2019.21.3.183437>

УДК 539.394

С. О. Костюкевич<sup>1</sup>, А. А. Коптюх<sup>1</sup>, К. В. Костюкевич<sup>1</sup>,  
В. О. Лисюк<sup>1</sup>, В. І. Погода<sup>1</sup>, Р. В. Христосенко<sup>1</sup>, А. В. Самойлов<sup>1</sup>,  
Ю. В. Ушенін<sup>1</sup>, О. Р. Суровцева<sup>1</sup>, А. А. Крючин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
Проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна  
e-mail: [skostyukevych@gmail.com](mailto:skostyukevych@gmail.com)

<sup>2</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України  
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна

## Удосконалення сенсорів з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу на полімерній основі

*Розглянуто шляхи поліпшення експлуатаційних характеристик (зниження вартості, підвищення чутливості та продуктивності) сенсорних приладів на основі призмового збудження поверхневого плазмонного резонансу (ППР) в конфігурації Кретчмана та скануванні кута падіння монохроматичного світла при застосуванні пластикової підкладки. Запропоновано удосконалену технологію виготовлення чутливого елемента ППР, яка включає гаряче пресування полімерної підкладки та модифікацію властивостей активного металевого покриття за рахунок низькотемпературного відпалу плівки Au або застосування біметалевої структури Ag/Au, що поєднує переваги обох шарів, а також конструкцію дискового варіанта сенсора на основі плоского інтегрованого чипа з голографічними ґратками для вводу-виводу світла.*

**Ключові слова:** поверхневий плазмонний резонанс, пластикова підкладка, гаряче пресування, низькотемпературний відпал, біметалеві плівки, дисковий формат.

### Вступ

Поверхневі плаزمони (ПП) — це нормальні моди щільності заряду, які існують на межі поділу між діелектриком і металом. Резонансне зв'язування ПП із фотонами світла, що лінійно поляризоване у площині падіння, за допомогою методу порушеного повного відбиття на основі призми (в конфігурації Кретчмана

© С. О. Костюкевич, А. А. Коптюх, К. В. Костюкевич, В. О. Лисюк, В. І. Погода,  
Р. В. Христосенко, А. В. Самойлов, Ю. В. Ушенін, О. Р. Суровцева, А. А. Крючин

[1, 2] або Отто [3]) чи методу дифракційної ґратки [4], призводить до збудження хвилі ПП (ХПП) або ефекту поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [5]. При цьому напруженість електромагнітного поля резонансно підсилюється на границі поділу (до 100 разів) і загасає, при віддаленні від неї в обидва боки, за експоненціальним законом на відстані порядку довжини хвилі. Існування ХПП визначається тільки діелектричними властивостями металу, зазвичай золота (Au) чи срібла (Ag), та контактуючого з ним досліджуваного середовища (газового, рідкого чи твердого), а проявляється як різкий мінімум у спектрі відбиття (резонансна крива або спектр ППР) і досліджується при вимірюванні довжини хвилі, кута падіння, фази чи інтенсивності відбитого світла.

На сьогодні оптичні сенсори на основі ППР, які дозволяють вивчати кінетику процесів поверхневої взаємодії молекул з високою чутливістю у реальному часі без застосування міток і витратою малої кількості проби (мікролітри) на проведення аналізу, визнано найбільш перспективними для біохімічних досліджень і впровадження в широку практику [6–8]. Для цього металеву поверхню перетворювача ППР модифікують чутливим шаром молекулярно-розпізнавальних елементів, які можуть бути біологічними (антитіла, антигени, ферменти, ДНК), біохімічними, хімічними, комбінацією цих елементів чи їхніми синтетичними аналогами [9–11]. Однак до теперішнього часу приладам на основі ППР властиві такі недоліки як відносно висока вартість, обмежена чутливість і продуктивність [12, 13]. Вирішенню цих проблем при застосуванні пластикової підкладки присвячена наша робота.

## **Резонансні та кінетичні характеристики сенсора для чутливого елемента на скляній та полімерній основі**

Для проведення ППР-досліджень у роботі використовували малогабаритний комп'ютеризований прилад типу «Плазмон», розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [14, 15], дія якого базується на збудженні ППР у тонкій плівці металу за рахунок ретровідбиваючої призми (конфігурація Кретчмана) і вимірюванні інтенсивності відбитого сигналу при механічній зміні кута падіння променя монохроматичного  $p$ -поляризованого світла (у більшому обсязі дивись [16]). Прилад дозволяє робити абсолютне калібрування за кутом і забезпечує вимірювання повної резонансної кривої з механічною розгорткою кута падіння в межах 18 градусів на повітрі (12 градусів у склі) і точністю 5 кутових секунд. Режим вимірювання повної кутової залежності відбиття  $R(\theta)$  використовують для співставлення експериментальної і теоретичної кривих ППР (процедура підганяння) з метою визначення товщини  $d$  й оптичних сталих (показника заломлення  $n$ , коефіцієнта екстинкції  $k$ ) досліджуваної багатошарової системи, які безпосередньо пов'язані зі структурою та складом плівки [17–19]. Режим сканування невеликої ділянки ППР-кривої в околиці мінімуму, з метою визначення резонансного кута  $\theta_{ППР}$  та вимірювання його зсуву  $\Delta\theta_{ППР}$ , використовують для дослідження зміни показника заломлення рідкого та газового середовища з часом. Застосування приладу в такому режимі призвело до розробки газоаналітичного приладу на основі масиву чутливих плівок каліксаренів [20] для розпізнавання

спиртів [21, 22], імуносенсора для клінічного виявлення специфічних антитіл проти герпес-вірусу Епштейна-Барр у сироватках крові людини [23, 24], багатоелементного імуносенсора для діагностики та моніторингу лікування захворювань системи кровообігу [25–27] та ряд інших [28]. Проведено оптимізацію оптичної конфігурації приладу та співвідношення метал-товщина-довжина хвилі джерела випромінювання світла [29]. Для підвищення чутливості приладу при математичній обробці даних застосовано апроксимуючий поліном третього степеня у діапазоні кута сканування біля резонансного ( $\theta_{ППР} \pm 0,5^\circ$ ) і кількості експериментальних точок, що дорівнює 100 [30].

Чутливість сенсорів ППР задається як похідна вимірюваного параметра (наприклад, резонансного кута чи довжини хвилі) по відношенню до параметра, що визначається (коефіцієнта заломлення, товщини адсорбованого шару, концентрації тощо) [31]. Ця величина строго відображає оптичну конфігурацію, підхід до вимірювань та алгоритм аналізу даних конкретного приладу. Однак у загальному випадку чутливість суттєво залежить від багатьох інших параметрів [32, 33], у тому числі, від технології виготовлення чутливого елемента (який включає підкладку та тонку плівку металу, здатного підтримувати хвилю поверхневих плазмінів), шумових ефектів приладу та модифікації металевої поверхні сенсора для специфічних застосувань.

На оптичні характеристики перетворювача ППР суттєво впливає технологія нанесення плівки металу, рельєф поверхні, що спотворює картину поглинання та розсіяння світла за механізмом неоднорідного поля, а також структурні недосконалості (дефекти, пори, границі поділу кристалітів тощо), які викликають флуктуації діелектричної проникності. Усі ці фактори призводять до зміни параметрів плівки металу з часом (старіння) або внаслідок взаємодії з досліджуванним середовищем, що порушує стабільність і відтвореність робочих характеристик перетворювача ППР. Визначальним фактором впливу на чутливість приладів ППР є рельєф поверхні металевої плівки внаслідок наявності сильного електричного поля [34]. Поверхнева шорсткість металу суттєво впливає на розсіювання ПП і призводить до передчасного загасання плазмонів, зменшення їхньої фазової швидкості та зміни форми дисперсійної кривої. Стан підкладки, в першу чергу, впливає на формування металевого шару та шорсткість його поверхні. Тому скляні підкладки чутливого елемента сенсора ППР потребують поверхні дуже високої якості обробки (полірування) та ретельного відмивання. Одним із найважливіших факторів стабільної роботи ППР-сенсора є адгезія активного металу до підкладки. Відомо, що благородні метали мають погану адгезію до скляних підкладок [35], тому в тонкоплівковій технології зазвичай використовують проміжні адгезійні шари таких металів як вольфрам, молібден чи хром для її покращення. В ролі проміжного шару для збільшення адгезії з підкладкою ми застосовували хром [36], який отримав найбільше поширення у зв'язку зі стійкістю до механічного впливу, високою хімічною та термодинамічною стабільністю. Таким чином, чутливий елемент ППР-сенсора на основі скляної підкладки має складну технологію виготовлення та коштує дорого. У роботі ми також використовували пластикову підкладку з оптичного полікарбонату (показник заломлення 1,599), що виготовляють методом інжекційного лиття, і з цієї причини вона має дуже гладку поверхню, яку відразу

закривають захисною плівкою. Таким чином, підкладки з пластику коштують значно дешевше скляних і не потребують процедури відмивання поверхні перед нанесенням золотої плівки. Також відпадає процедура нанесення адгезійного шару, тому що благородні метали мають більшу адгезію до пластику, ніж до скла, а це поліпшує рельєф поверхні плівки металу.

Плівки золота наносили на скляні та пластикові підкладки методом термічного випаровування у вакуумі (ВУП-4, залишковий тиск пари  $4 \cdot 10^{-4}$  Па, швидкість осадження 40–50 Å/с). Товщину плівки металу, яка становила порядку 50 нм, ми обирали за критеріями фізичних умов збудження ПП. Для скляних, полірованих, ретельно відмитих і висушених підкладок додатково використовували адгезійний шар хрому ~3 нм. Характеристики ППР-сенсора (резонансні криві у газовому та рідкому середовищах і кінетику їхньої зміни при адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну) досліджували із використанням приладу типу «Плазмон». Форма резонансної кривої ППР і кутове положення мінімуму визначаються діелектричними властивостями металу та контактуючого з металом діелектричного шару (аналіту). В результаті адсорбції молекул на поверхні золота або зміни показника заломлення рідкого/газового аналіту змінюються властивості межі поділу та відбувається трансформація резонансної кривої, що фіксується приладом типу «Плазмон» у вигляді вихідного сигналу — зсуву  $\theta_{ППР}$  (у кутових секундах) з часом (кінетична крива ППР або сенсограма). Резонансну криву відбиття реєстрували керуючою програмою, а результати вимірювань математично обробляли за спеціально розробленим алгоритмом.

Ми дослідили хід резонансних кривих ППР для плівок золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки у газовому та рідкому середовищах (рис. 1) і провели порівняльний аналіз кінетики адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у фосфатному буфері (ФБ) на плівках золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки (рис. 2). Резонансні криві мають майже однаковий вигляд, особливо при вимірюванні у газовому середовищі. Різницю у формі можна пояснити наявністю адгезійного шару хрому при застосуванні скляних підкладок, що теоретично і експериментально для газового середовища розглянуто в роботі [37]. У той же час, поліпшення рельєфу плівок золота на пластикових підкладках без хрому забезпечує більш чутливий і стабільний відгук приладу на адсорбцію білка БСА.

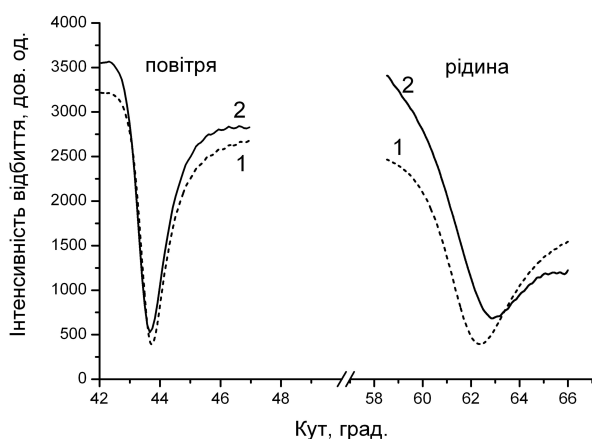


Рис. 1. Резонансні криві ППР для плівок золота, що нанесені на скляні (1) та пластикові (2) підкладки у газовому та рідкому середовищах

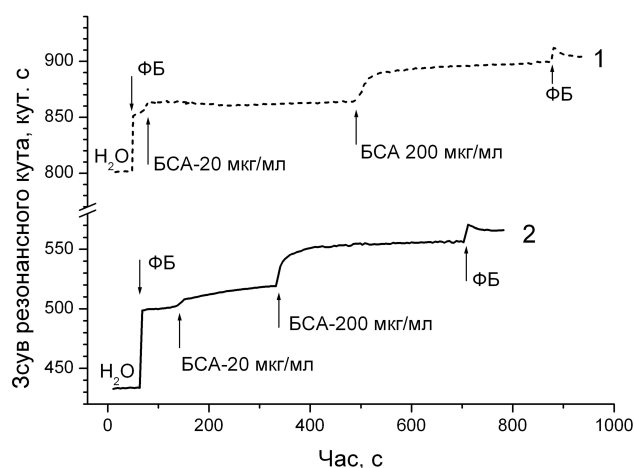


Рис. 2. Сенсограми адсорбції молекул білка бичачого сироваткового альбуміну (БСА) у фосфатному буфері (ФБ) на плівках золота, що нанесені на скляні (1) та пластикові (2) підкладки

Отже застосування пластикових підкладок замість скляних при формуванні змінного чутливого елемента приладу типу «Плазмон» зменшує його вартість, призводить до спрощення технології виготовлення, тому що не потребує процедури відмивання поверхні перед нанесенням золотої плівки та використання проміжних адгезійних шарів. Це призводить до зменшення шорсткості поверхневого рельєфу золотого покриття, що зменшує розсіяння ПП і збільшує чутливість сенсора ППР.

### Спосіб поліпшення властивостей змінного чутливого елемента на пластикових підкладках

Недоліки сенсора ППР для молекулярного дослідження властивостей газових, рідких і твердих середовищ на полімерній основі визначаються способом виготовлення пластикових підкладок, які, для зменшення вартості, нарізають з листового полімеру. Листовий полімер отримують за технологією прокату, характерною ознакою якої є хвилеподібність поверхневого мікрорельєфу, що збільшує розсіяння ПП і зменшує чутливість сенсора ППР. Крім того, у пластиковому матеріалі, за рахунок наявності спрямованих полімерних ланцюгів, спостерігається подвійне променезаломлення, яке проявляється у відсутності ефекта ППР у трьох з чотирьох можливих напрямків встановлення прямокутної пластикової підкладки. Це призводить до ускладнення роботи сенсора, тому що оператор не знає необхідної орієнтації змінного чутливого елемента при розташовуванні на призмі.

З метою подолання вищевказаних недоліків при збереженні спрощеної технології виготовлення та низької вартості робочого елемента було проведено наступний експеримент. Пластикові підкладки розміром  $10 \times 20$  мм<sup>2</sup> у діапазоні товщин  $0,2 \div 2,25$  мм нарізали з листового оптичного полікарбонату. Потім вони зазнавали операції гарячого пресування у температурному діапазоні  $150 \div 250$  °С під

тиском в інтервалі  $250\div 600$  кг/см<sup>2</sup> із використанням теплового пресу «ТЭМП-2». Дослідження поверхневого рельєфу оброблених пластикових підкладок були виконані на профілометрі «Dektak 3030». Потім на оброблені підкладки наносили плівки золота товщиною 50 нм методом термічного випаровування у вакуумі. Підкладки на основі обробленого оптичного полікарбонату з нанесеними плівками золота закріплювали на грані призми послідовно у всіх чотирьох напрямках і знімали резонансні криві ППР.

У результаті проведених експериментів було показано, що у пластикових підкладках з листового оптичного полікарбонату, які проходять процедуру гарячого пресування у температурному діапазоні  $180\div 210$  °С під тиском в інтервалі  $300\div 500$  кг/см<sup>2</sup>, спостерігається згладжування мікрорельєфу поверхні та відсутність подвійного променезаломлення. Тому використання змінного чутливого елемента на основі оброблених пластикових підкладок здатне забезпечити підвищення чутливості перетворювача ППР і спростити роботу сенсора при збереженні спрощеної технології виготовлення та низької вартості змінного чутливого елемента [38].

### **Покращення експлуатаційних характеристик сенсора за рахунок модифікації властивостей металевого шару**

Задача розробки сенсорних приладів на основі ППР потребує правильного вибору робочої довжини хвилі [39], а також типу та товщини плівки металу [40], що дає змогу оптимізувати прилад. Такі метали як срібло (Ag) < золото (Au) < мідь (Cu) < алюміній (Al) проявляють найбільш вузькі резонансні криві відносно інших металів у видимій і ближній інфрачервоній частині електромагнітного спектра. Срібло має найбільш вузьку криву ППР, що дозволяє з високою точністю визначати положення її мінімуму математичними методами і забезпечує більш високе відношення сигнал/шум, але має недостатню чутливість до зміни показника заломлення досліджуваного середовища. Найбільшим недоліком срібного робочого елемента є низька хімічна стабільність, він зберігає свої властивості не тривалий час у рідкому та газовому середовищах і потребує додаткового захисту поверхні. Тому переважний вибір, зазвичай, належить Au, яке демонструє більший зсув резонансного кута до зміни коефіцієнта заломлення досліджуваного середовища та має високу хімічну стабільність, незважаючи на більшу півширину резонансної кривої, що зменшує точність визначення мінімуму та високу ціну.

Роботи з дослідження властивостей металевих плівок свідчать про значну залежність їхньої структури, фізико-хімічних та оптичних властивостей від технології виготовлення [41, 42]. Температурний відпал напилених плівок сприяє зменшенню концентрації дефектів кристалічних ґрат, переходу структури у більш стійкий термодинамічний стан, якому відповідають більш стабільні оптичні властивості. Тому було досліджено вплив низькотемпературного відпалу плівок золота в діапазоні  $80\div 200$  °С протягом 30 хвилин на реконструкцію їхньої поверхні (застосовували малокутову дифракцію рентгенівського випромінювання і атомно-силову мікроскопію), а також оптичні та експлуатаційні характеристики перетворювача ППР (досліджували форму резонансної кривої ППР, довготривалу стабі-

льність значення резонансного кута, величини оптичних констант, розсіювання з кутовим розділенням та інтегральне розсіювання світла) [37, 43–45]. Для проведення досліджень застосовували поліровані кварцові підкладки ( $n = 1,475$ ) з низькою середньоквадратичною шорсткістю поверхні ( $\sim 1,1$  нм). Зразки очищували механічним і хімічним методами (витримували у хромовій суміші, що складалася з 10 г  $K_2Cr_2O_7$  та 350 мл  $H_2SO_4$ , яку потім відмивали у великій кількості дистильованої води з використанням ультразвукової ванни), а також застосовували фінішну обробку жевріючим розрядом безпосередньо перед напилюванням. Плівки золота товщиною 45 нм наносили методом термічного випаровування у вакуумі на адгезійний шар хрому (товщиною  $\sim 3$  нм) без підігріву підкладки та відпалювали в атмосфері повітря. Було показано, що механізмом підвищення чутливості перетворювача ППР є зменшення коефіцієнта екстинкції металевієї плівки з ростом температури відпалу. При низькотемпературному відпалі з оптимумом при  $120^\circ C$  стабілізуються оптичні характеристики і досягається згладжування дрібномасштабної шорсткості поверхні плівки золота, що дозволяє формувати на поверхні Au нанорозмірні високо-впорядковані захисні та стабілізуючі молекулярні шари [46]. Згладжування дрібномасштабного рельєфу поверхні плівки золота дозволяє зменшити інтенсивність розсіювання світла в умовах ППР і отримати покращення параметрів резонансної кривої, тобто підвищити чутливість сенсора (рис. 3). Таким чином, чутливі елементи на основі плівкової структури  $Cr/Au$ , яку наносили методом термічного випаровування у вакуумі на кварцові підкладки без підігріву та відпалювали в атмосфері повітря при температурі  $120^\circ C$  протягом 30 хвилин мають оптимальні характеристики з точки зору їхнього використання в оптичних перетворювачах ППР [47].

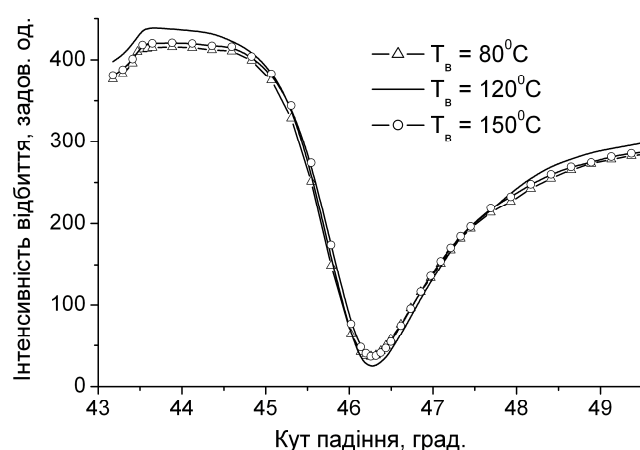


Рис. 3. Резонансні криві ППР (повітря) для плівкової структури  $Cr/Au$ , яку наносили методом термічного випаровування у вакуумі на кварцові підкладки без підігріву та відпалювали в атмосфері повітря при температурі 80, 120 і  $150^\circ C$  протягом 30 хвилин

Використання біметалевих шарів  $Ag/Au$  як чутливого елемента, що здатний підтримувати поверхневі плаزمони, вирішує проблему підвищення чутливості при

збереженні інертності робочої поверхні сенсорів на основі ППР. Проведено теоретичний та експериментальний аналіз впливу технології виготовлення металевого покриття, що складається з плівок Ag та/або Au, на підвищення чутливості, точності вимірювань і стабільності роботи ППР-перетворювачів [48]. Плівки досліджуваних металів: Ag, Au, Ag/Au (1:1), Ag/Au (2:1), Ag/Au (3:1), загальна товщина яких становила порядку 50 нм, було нанесено методом термічного випаровування у вакуумі на скляні, поліровані, ретельно відмиті та висушені підкладки. Резонансні криві ППР при контакті отриманих плівок з водою демонструє рис. 4.

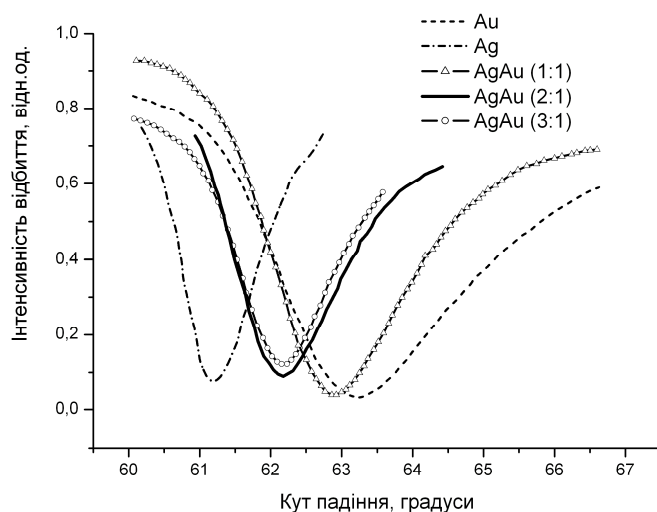


Рис. 4. Резонансні криві ППР, отримані при контакті робочого елемента сенсора на основі плівок Ag, Au, Ag/Au (1:1), Ag/Au (2:1), Ag/Au (3:1) з водою

З використанням цих плівок було також досліджено вплив коефіцієнта заломлення на величину зсуву резонансного кута за допомогою розчинів NaCl та етанолу у воді, а також модельного білка бичачого сироваткового альбуміну у фосфатному буфері. На основі проведених експериментів було доведено, що біметалева структура Ag/Au (Au як зовнішня) з оптимальним відношенням 2:1, має більш вузьку резонансну криву і більше відношення сигнал/шум, як плівка Ag, а застосування Au як зовнішнього захисного шару демонструє більший зсув резонансного кута на зміну показника заломлення [49].

Таким чином, для покращення експлуатаційних характеристик сенсорів ППР як чутливий елемент на пластиковій підкладці ми пропонуємо застосовувати низькотемпературний відпал плівок Au в атмосфері повітря при температурі 120 °C протягом 30 хвилин або біметалеві плівки Ag-Au (Au як зовнішню) у відношенні 2:1. При цьому обов'язковим є використання проміжного адгезійного шару St для тривалого застосування чипу особливо у рідкому середовищі.

Ідея використання біметалевих чипів Ag/Au, які за однакової товщини коштують дешевше, а мають більшу чутливість порівняно з плівками Au, у сенсорах ППР була підтримана іншими дослідниками. В роботі [50] було показано, що існує оптимальне співвідношення товщини Ag та Au, яке є результатом оптималь-



ного розділення та великого зсуву кривої ППР, а також проведено співставлення теоретичних розрахунків з експериментальними результатами. Автори [51] підтвердили покращення експлуатаційних характеристик біметалевих чипів, аналогічних до наших, з використанням комерційного приладу Viacore. Далі було запропоновано зовсім новий підхід використання двошарових плівок Ag/Au, де плівку Ag з меншою товщиною використовували як адгезійний шар замість Cr чи Ti, що призводило до значно меншої шорсткості робочої поверхні перетворювача ППР [52]. Технологія виготовлення біметалевого робочого елемента з високими адгезійними властивостями полягала у формуванні композитної структури скло-Ag-Au за рахунок обробки скла у розчині «Піранья» (3:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (94 ваг. %)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 ваг. %) – T = 80 °C, 30 хвилин) і відпалу плівок (Ag/Au = 10 нм/40 нм) протягом 1 години при температурі більше 200 °C (треба зауважити, що у 2001 році наша група ретельно дослідила властивості структури скло-Cr-Au під впливом відпалу в температурному інтервалі 80÷300 °C [53]). А в роботі 2019 року [54] детально розглянули процес виготовлення чипа ППР на основі вищевказаної технології формування біметалевого носія плазмонних коливань і декстрану з різною молекулярною вагою та дослідили фізичні характеристики кожного кроку формування, а також виконання процедури детектування токсинів. Шорсткість слайдів становила 0,34 нм, оптимальне співвідношення металів Au/Ag = 22,8 нм / 14,5 нм, а температура відпалу — 250 °C.

Очевидно, що така технологія виготовлення чипу значно покращує експлуатаційні характеристики сенсора ППР, але не зменшує його собівартість і не може бути застосована для пластикових підкладок. На противагу цьому у роботі [55] розглянуто спосіб виготовлення дешевого та чутливого робочого елемента сенсора ППР на основі плівок срібла [56], пластикових підкладок з циклоолефінового полімеру (Zeonor 1060R) та тонкого шару золота як адгезійного. Відомо, що використання срібла для цієї потреби обмежено трьома проблемами: поганою адгезією до пластикових підкладок, хімічною нестабільністю в повітрі та рідкому середовищі (формує оксиди та сульфід), що, як наслідок, унеможлиблює застосування стандартних рідкофазових методів функціоналізації поверхні Ag для ковалентної іммобілізації біологічних молекул [57]. Проблему міцного контакту металевого покриття з пластиковою підкладкою було вирішено за рахунок застосування методу імпульсного високовольтного магнетронного розпилювання (який гарантує щільне прилягання до поверхні) для послідовного нанесення Au (5 нм), що має кращу адгезію до пластику ніж Ag, та Ag (48 нм). Проблему хімічної нестабільності та функціоналізації поверхні плівки Ag вирішили за рахунок нанесення полімерної наноплівки SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> (як попередника або каталізаторної (будівельної) сітки) та подальшої її функціоналізації реактивними карбоксильними термінальними групами з використанням методу плазмохімічного осадження з газової фази [58]. Ефективність покриття у збереженні оптичних властивостей срібла та його здатності до ковалентної іммобілізації біомолекулярних лігандів у своєму природному, недеформованому взаємодію з металом стані було успішно продемонстровано з використанням простого модельного імунного аналізу.

## **Підвищення продуктивності сенсорів з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу на полімерній основі**

Сенсорні прилади на основі ППР являють собою потужну альтернативу традиційним аналітичним приладам, в основному завдяки малим розмірам та ефективності витрат [59]. Основна задача підвищення продуктивності багатоелементного сенсора полягає у збільшенні концентрації елементів при значному зменшенні його розміру, а також зменшенню собівартості приладу в цілому. Перевагою оптичного сенсорингу є можливість застосування технології інтегрованої оптики, яка дозволяє інтегрувати декілька пасивних та активних компонент на одній підкладці. Це, в свою чергу дозволяє розробляти мінімізовані компактні сенсорні прилади з можливістю розташування багатьох сенсорів на одному чипі [60]. Мікроелектронні технології дозволяють об'єднати (інтегрувати) оптичні, рідинні та електричні функції (дії) в один оптичний чутливий комплекс для одержання цілої лабораторії на чипі (lab-on-a-chip). Також зменшена в розмірі сенсорна область дозволяє радикально знизити витрачання реагентів на проведення аналізу.

Для комерційного масового випуску біосенсорів вкрай важливим є розробка технологій автоматизованого виробництва нанорозмірних чипів із застосуванням методів мікро- та нанообробки (літографія) та технологій механічної обробки. Зараз технічно можливим є виконання мініатюризації та інтеграції такої групи компонент мікрорідинної системи як вентилі (клапани, що пропускають потік у визначеному напрямку (valve)), змішувачі (mixer) та проточні кювети (flow cell) сумісно з біосенсором в одному чипі до повної інтеграції сенсорної системи [61, 62]. Розробка мікрорідинної і біомікросистемної технологій і їхнього поєднання — це ефективний інструмент для проведення мультиплексного, автоматизованого аналізу на основі ППР. Базовий принцип інтегрування мікрорідинної системи полягає у її формуванні на одній підкладці, зазвичай скляній чи полімерній (dimethylsiloxane — PDMS), та подальше клеєння до другої підкладки, що містить масив плівок металу, здатного підтримувати поверхневі плазмони [63, 64].

Швидкий розвиток персональних комп'ютерних технологій дав поштовх до розробки малогабаритних багатоелементних біосенсорних систем з їхнім виходом на ринок. Сьогодні доступно інтегрування мобільних електронних пристроїв з декількома біоаналітичними технологіями детектування [65–68], а також ППР [69]. Цей напрямок включає розробку мініатюрного біосенсорного автономного приладу, наприклад, у вигляді олівця (вага 140 грам, діаметр 3,1 см, довжина 15,5 см) [70], який з'єднується зі смартфоном, планшетом або мережевим комп'ютером для отримання і обробки даних.

Але найбільш простим і дешевим способом досягнення високого ступеня паралелізації проведення аналізів ППР з високою пропускну здатністю можна отримати за рахунок використання технології оптичних дисків [71–73] для створення багатоелементних сенсорів. На цьому шляху спочатку дослідили можливість застосування комерційних записуючих компакт-дисків як газових сенсорів ППР з використанням плівки срібла [74] та золота [75]. Далі виконували різноманітні дослідження у рідкому середовищі на основі компакт-дисків, наприклад, ви-

мірювали значення резонансного кута при варіюванні фази та інтенсивності падаючого світла [76] та порівнювали чутливість. Диск з рідинними каналами дозволяє подавати рідину без зовнішньої системи накачки завдяки використанню відцентрової сили [77], а також може застосовуватися при горизонтальному [78, 79] та вертикальному [80] розташуванні.

У невеликій кількості розроблених на цей час дискових приладах для збудження ППР використовують ґратки (сформовані або клеєні), що зручно для технології виготовлення, але призводить до труднощів у застосуванні (світло та проба подаються з однієї сторони) і зниженню чутливості методу [81]. Ми запропонували нову конструкцію сенсора у дисковому форматі на основі призмової схеми збудження ППР у конфігурації Кретчмана та оптичної розгортки кута падіння [82], де як сенсорну одиницю використовували плоский чип з інтегрованими ґратками для вводу-виводу світла, які замінюють традиційні скляні призми [83, 84].

Створення інтегрованого ППР-чипа у полімері здійснювали за традиційною технологією виготовлення компакт-дисків [85–87] із застосуванням нових матеріалів і технологій [88–92], яка складалася з наступних етапів: 1) проведення голографічного запису двох ґраток для оптичного вводу-виводу за допомогою He-Cd лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 0,44$  мкм на скляних пластинах, які вкриті фоторезистом товщиною 500 нм; 2) створення нікелевої негативної репліки (матриці) товщиною 300 мкм з рельєфу в резисті, методом вирощування у гальванічній ванні; 3) тиражування мастеркопії резистивної ґратки (матриці) на пластикові пластини, використовуючи стандартну репродукційну технологію — інжекційне лиття; 4) металізація ґраток із використанням шару алюмінію товщиною  $65 \pm 5$  нм, що наносили методом термічного випаровування у вакуумі; 5) нанесення чутливого шару — плівки золота, товщиною  $45 \pm 5$  нм методом термічного випаровування у вакуумі на центральну частину полімерної підкладки. На диску діаметром 120 мм одноразово виготовлялося 8 чипів. Схематичне зображення сенсорної одиниці та відповідної оптичної одиниці розробленого багатоелементного приладу ППР у дисковому форматі наведено на рис. 5. Сенсорна одиниця (1) розташована на пластиковому обертальному диску (3) і складається з відбиваючих оптичних дифракційних елементів (4, 7) та плівкового металевого робочого елемента (6) між ними, які за допомогою оптичного дзеркала (5) фокусують вхідне світло на металевому просторі (6), а відбите світло передають на детектор світла (8), проточна кювета для подачі досліджуваної проби (9) знаходиться у контакті з плівкою металу (6). Оптична одиниця (2) складається з освітлювальної системи, що містить джерело монохроматичного світла (10), систему лінз (коліматор) (11) та поляризатор (12), а також детектора світла (8) у вигляді масиву фотодетекторів

Робота такого сенсора заснована на використанні призмового типу зв'язування падаючого випромінювання при фіксованій довжині хвилі та дослідженні кутової залежності інтенсивності відбивання, що забезпечує найбільшу чутливість та конструктивні переваги, оскільки освітлення та подача проби рознесені в просторі та існує можливість мініатюризації оптичної системи. Традиційна призма та фокусуєча оптика інтегруються у планарній сенсорній одиниці ППР на пластиковій підкладці за рахунок використання дифракційних елементів для вводу та виводу світла. Сенсорна частина перетворювача ППР розміщена на обертальному

диску, що забезпечує значне здешевлення та збільшення кількості чутливих елементів у механічно жорсткій і компактній формі диска, які можливо випускати серійно, використовуючи матеріали, технологію та обладнання для виготовлення компакт-дисків.

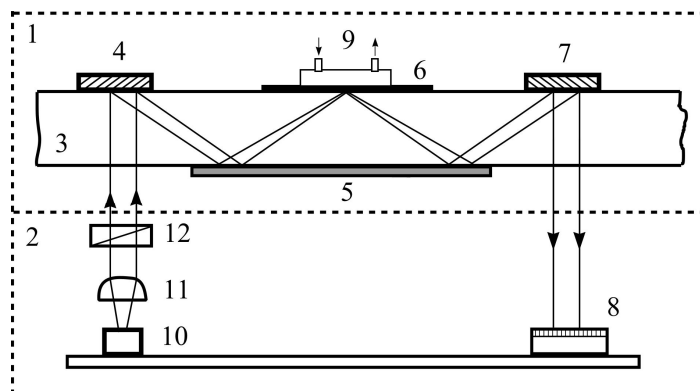


Рис. 5. Схематичне зображення сенсорної одиниці (1) та відповідної оптичної одиниці (2) багатоелементного перетворювача ППР у дисковому форматі

## Висновки

Розглянуто способи удосконалення сенсорів з призмовим типом збудження ППР у конфігурації Кретчмана та скануванні кута падіння монохроматичного світла при застосуванні пластикової підкладки з метою зниження вартості, підвищення чутливості та продуктивності.

Проведено порівняльний аналіз резонансних кривих ППР у газовому та рідкому середовищах і кінетики їхньої зміни при адсорбції молекул білка на плівках золота, що нанесені на скляні та пластикові підкладки. Показано, що застосування полімерних підкладок зменшує вартість чипа, призводить до спрощення технології виготовлення (виключає процес відмивання та нанесення адгезійного шару хрому) та позитивно впливає на поверхневі процеси при взаємодії з біологічною пробою, що призводить до більш чутливого та стабільного відгуку сенсора ППР.

Показано, що у підкладках з листового полімеру після процедури гарячого пресування в температурному діапазоні  $180 \div 210$  °С під тиском в інтервалі  $300 \div 500$  кг/см<sup>2</sup> спостерігається згладжування мікрорельєфу поверхні та відсутність подвійного променезаломлення. Тому використання змінного чутливого елемента на основі оброблених пластикових підкладок призводить до підвищення чутливості та спрощення роботи сенсора ППР.

Температурний відпал структури Cr/Au при 120 °С протягом 30 хвилин забезпечує згладжування дрібномасштабного рельєфу поверхні плівки золота, що є визначальним для одержання оптимальних параметрів резонансної кривої і формування бездефектних нанорозмірних стабілізуючих шарів. Використання біметалевих шарів Ag/Au як чутливого елемента ППР вирішує проблему підвищення чутливості при збереженні інертності робочої поверхні сенсорів. Проведено теоретичний та експериментальний аналізи впливу складу металевого покриття (Ag, Au, Ag/Au (1:1), Ag/Au (2:1), Ag/Au (3:1)) на підвищення чутливості, точності ви-

мірювань і стабільності роботи ППР-перетворювачів. Доведено, що біметалева структура Ag/Au (Au як зовнішня) з оптимальним відношенням 2:1, має більш вузьку резонансну криву і більше відношення сигнал/шум, ніж плівка Ag, а застосування Au як зовнішнього захисного шару демонструє більший зсув резонансного кута на зміну показника заломлення. Для покращення експлуатаційних характеристик перетворювачів ППР на пластиковій підкладці запропоновано як металеве покриття застосовувати відпалені (120 °С) плівки золота або біметалеві плівки Ag/Au (Au як зовнішню) у відношенні 2:1.

Підвищення продуктивності методу ППР для широкомасштабного хімічного та біологічного сенсорингу полягає у досягненні високого ступеня паралелізації проведення аналізів з високою пропускну здатністю, мініатюризації і зменшенні собівартості приладу в цілому. З цього приводу, представлено огляд робіт з розробки сенсорів на основі технології оптичних дисків та запропоновано конструкцію багатоелементного сенсора з призмовим типом збудження ППР за схемою Кречмана в дисковому форматі на основі полімерного інтегрованого чипа та голографічних ґраток для вводу-виводу світла.

1. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* 1968. **216**. P. 398–410.
2. Kretschmann E., Raether H. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung A.* 1968. **123**. P. 2135–2136.
3. Kretschmann E., Determination of optical constants of metals through the stimulation of surface plasmon oscillations. *Z. Phys.* 1971. **241**. P. 313–324.
4. Teng Y.Y., Stern E.A. Plasma radiation from metal grating surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 1967. **19**. P. 511–514.
5. Handbook of Surface Plasmon Resonance / Edited by R.B.M. Schasfoort and Anna J. Tudos. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2008. 426 p.
6. Shankaran D.R., Gobi K.V., Miura N. Recent advancement in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest. *Sensors and Actuators B.* 2007. **121**(1). P. 158–177.
7. Mitchell J. Small molecule immunosensing using surface plasmon resonance. *Sensors.* 2010. **10**. P. 7323–7346.
8. Puiu M., Bala C. SPR and SPR imaging: recent trends in developing nanodevices for detection and real-time monitoring of biomolecular events. *Sensors.* 2016. **16**. P. 870–884.
9. Linman M.J., Abbas A., Cheng Q. Interface design and multiplexed analysis with surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy and SPR imaging. *Analyst.* 2010. **135**. P. 2759–2767.
10. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А. Сенсор поверхностного плазмонного резонанса для определения уровня барбитуратов в жидкой пробе. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* 2010. **45**. С. 130–136.
11. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А. Реакционный отжиг как способ пассивации и стабилизации поверхностей биосенсоров. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* 2011. **46**. С. 122–129.
12. Hoa X.D., Kirk A.G., Tabrizian M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress. *Biosensors and Bioelectronics.* 2007. **23**. P. 151–160.
13. Singh P. Biosensors: historical perspectives and current challenges. *Sensors and Actuators B.* 2016. **229**. P. 110–130.
14. Ширшов Ю.М., Венгер Є.Ф., Прохорович А.В., Ушенін Ю.В., Мацас Є.П., Чегель В.І., Самойлов А.В. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення: пат. UA 46018 С2. МПК(2006): G01N 21/55. № 97105153, заявл. 22.10.1997; опубл. 15.05.2002, Бюл. № 5.

15. Shirshov Y.M., Chegel V.I., Subota Y.V., Matsas E.P., Kostioukevich E.V., Rachcov A.E., Merker R. Biosensors based on SPR and optimization of their working parameters. *Proc. of SPIE*. 1995. Vol. 2780. P. 257–260.
16. 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. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2016. **51**. С. 143–149.
17. Kostioukevich S.A., Shirshov Y.M., Matsas E.P., Chegel V.I., Stronski A.V., Subbota Y.V., Shepelyavi P.E. Application of surface plasmon resonance for the investigation of ultrathin metal films. *Proc. of SPIE*. 1995. Vol. 2648. P. 144–151.
18. Костюкевич С.О., Христосенко Р. В., Костюкевич К.В., Коптюх А.А., Суровцева О.Р., Крючин А.А. Молекулярний аналіз тонких плівок різної природи на основі спектроскопії поверхневих плазмонів. *Регістрація, зберігання і оброб. даних*. 2018. Т. 20. № 4. С. 5–20.
19. Костюкевич К.В., Ширшов Ю.М., Христосенко Р.В., Самойлов А.В., Ушенін Ю.В., Костюкевич С.А., Коптюх А.А. Особенности углового спектра поверхностного плазмон-поляритонного резонанса в геометрии Кретчмана при исследовании латексной водной суспензии. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2018. **53**. С. 220–239.
20. Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Pavluchenko A.S., Vakhula A.A., Kazantseva Z.I., Koshets I.A., Shirshov Yu.M. A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films. *Sensors and Actuators B*. 2016. **223**. P. 470–480.
21. 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. Vol. 14. No 3. P. 313–320.
22. Христосенко Р.В., Костюкевич Е.В., Зыньо С.А., Павлюченко А.С., Самойлов А.В., Ушенін Ю.В., Костюкевич С.А., Кальченко В.И. Газовый сенсор на поверхностных плазмонах для распознавания спиртов с использованием чувствительных пленок каликсаренов. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2010. **45**. С. 137–144.
23. Христосенко Р.В., Нестерова Н.В., Костюкевич Е.В., Загородняя С.Д., Баранова Г.В., Головань А.В., Ушенін Ю.В., Самойлов А.В., Костюкевич С.А. Иммуносенсор на основе поверхностного плазмонного резонанса для определения антител против вируса Эпштейна-Барр. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2011. **46**. С. 92–99.
24. Krystosenko R. V. Optimization of surface plasmon resonance based biosensor for clinical diagnosis of the Epstein-Barr herpes virus disease. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. Vol. 19. No 1. P. 84–89.
25. Kostyukevych K.V., Snopok B.A., Shirshov Yu.M., Kolesnikova I.N., Zinio S.A., Lugovskoi E.N. New opto-electronic system based on the surface plasmon resonance phenomenon: application to the concentration determination of DD-fragment of fibrinogen. *Proc. of SPIE*. 1998. Vol. 3414. P. 290–301.
26. Костюкевич Е.В., Христосенко Р.В., Ушенін Ю.В., Самолов А.В., Костюкевич С.А. Иммуносенсор поверхностного плазмонного резонанса с повышенной чувствительностью и стабильностью для детектирования фибриногена, растворимого фибрина и D-димера в плазме крови человека. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2012. **47**. С. 70–76.
27. Kostyukevych S.O., Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Lysiuk V.O., Koptyukh A.A., Moscalenko N.L. Multielement surface plasmon resonance immunosensor for monitoring of blood circulation system. *Optical Engineering*. 2017. **56**(12). P. 121907.
28. Дорожинський Г.В., Маслов В.П., Ушенін Ю.В. Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу: монографія/НАН України, Ін-т фізики напівпровідників. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. 264 с.
29. Христосенко Р.В., Костюкевич Е.В., Ушенін Ю.В., Самойлов А.В. Улучшение эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса за счет оптической части сенсорных приборов типа Плазмон. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2015. **50**. С. 53–60.
30. Khristosenko R.V. Optimization of the surface plasmon resonance minimum detection algorithm for improvement of method sensitivity. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2015. Vol. 18. No 3. P. 279–285.

31. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*. 1999. **54**. P. 3–15.
32. Yeatman E.M. Resolution and sensitivity in surface plasmon microscopy and sensing. *Biosensors Bioelectron*. 1996. **11**. P. 635–649.
33. Kolomenskii A.A., Gershon P.D., Schuessler H.A. Sensitivity and detection limit of concentration and adsorption measurements by laser-induced surface-plasmon resonance. *Appl. Opt.* 1997. **36**. P. 6539–6547.
34. Braundmeier A.J., Arakawa E.T. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance adsorption. *J. Phys. Chem. Solids*. 1974. **35**. P. 517–520.
35. Benjamin B.P., Weaver C. The adhesion of evaporated metal films on glass. *Proc. Roy. Soc. A*. 1961. **261**. No 7. P. 516–531.
36. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции/под ред. Д. Поута, К.Т.Д. Мейера. Москва: Мир, 1982. 352 с.
37. Kostyukevych K.V. Transducer based on surface plasmon resonance with thermal modification of metal layer properties. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2016. Vol. 19. No 3. P. 255–266.
38. Костюкевич С.О., Коптюх А.А., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В., Погода В.І. Спосіб виготовлення робочого елемента перетворювача з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу на полімерній підкладці: пат. на кор. модель UA 129757 U. МПК (2006): G01N 21/55; B82Y 20/00. № u201805163; заявл. 10.05.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
39. 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. Vol. 31. No 4. P. 440–442.
40. Fontana E. Thickness optimization of metal films for the development of surface-plasmon-based sensors for nonabsorbing media. *Applied Optics*. 2006. Vol. 45. No 29. P. 7632–7642.
41. Verkerk M.J., Raaijmakers I.J.M.M. Topographic characterization of vacuum-deposited films by optical methods. *Thin Solid Films*. 1985. **124**. P. 271–275.
42. Parmigiani F., Scagliotti M., Samoggia G., Ferraris G. P. Influence of the growth conditions on the optical properties of thin gold films. *Thin Solid Films*. 1985. **125**. P. 229–234.
43. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А., Шепелявый П.Е. Реконструкция поверхности поликристаллических пленок золота под влиянием температурного отжига. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2013. **48**. С. 121–129.
44. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А. Оптимизация эксплуатационных характеристик преобразователей на основе поверхностного плазмонного резонанса. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2014. **49**. С. 60–68.
45. Костюкевич Е.В., Костюкевич С.А., Кудрявцев А.А., Москаленко Н.Л. Анализ изменения оптических характеристик поликристаллических пленок золота под влиянием низкотемпературного отжига. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2015. **50**. С. 3–9.
46. Lysenko S.I., Snopok B.A., Sterligov V.A., Kostyukevich E.V., Shirshov Yu.M. Light scattering by molecular-organized films on the surface of polycrystalline gold. *Optics and Spectroscopy*. 2001. Vol. 90. No 4. P. 606–616.
47. Костюкевич С.О., Костюкевич К.В., Христосенко Р.В. Спосіб виготовлення робочого елемента перетворювача з призмовим типом збудження поверхневого плазмонного резонансу. UA 112568 U. МПК(2014.01): G01N 21/55. № u201605636; заявл. 25.05.2016; опубл. 26.12.2016, Бюл. № 24.
48. Shirshov Yu.M., Samoylov A.V., Zinyo S.A., Surovceva E.R., Mirskiy V. Bimetallic layers increase sensitivity of affinity sensors based on surface plasmon resonance. *Sensors*. 2002. **2**. P. 62–70.
49. Зинь С.А., Самойлов А.В., Суровцева О.Р., Ширшов Ю.М. Детектор поверхневого плазмонного резонансу. UA 46512 A. МПК (2006.01): G01N 21/55, G01N 33/553. № 2001075476; заявл. 31.07.2001; опубл. 15.05.2002, Бюл. № 5.
50. Yuan X.C., Ong B.H., Tan Y.G., Zhang D.W., Irawan R., Tjin S.C. Sensitivity-stability-optimized surface plasmon resonance sensing with double metal layers. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2006. **8**. P. 959–963.
51. Chen Y., Zheng R.S., Zhang D.G., Lu Y.H., Wong P., Ming H., Luo Z.F., Kan Q. Bimetallic chips for a surface plasmon resonance instrument. *Appl. Opt.* 2011. **50**. P. 387–391.

52. Ghorbanpour M., Falamaki C. A novel method for the production of highly adherent Au layers on glass substrates used in surface plasmon resonance analysis: substitution of Cr or Ti intermediate layers with Ag layer followed by an optimal annealing treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013. **3**. P. 66–73.
53. Snopok B.A., Kostyukevich K.V., Lysenko S.I., Lytvyn P.M., Shepeliavii P.E., Lytvyn O.S., Mamykin S.V., Zynio S.A., Kostyukevich S.A., Venger E.F, Shirshov Yu.M. Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2001. Vol. 4. No 1. P. 56–69.
54. Tabasi O., Falamaki C., Mahmoudi M. A detailed study on the fabrication of surface plasmon sensor chips: optimization of dextran molecular weight. *Plasmonics*. 2019. <https://doi.org/10.1007/s11468-018-00903-8>.
55. Manickam G., Gandhiraman R., Vijayaraghavan R.K., Kerr L., Doyle C., Williams D.E., Daniels S. Protection and functionalisation of silver as an optical sensing platform for highly sensitive SPR based analysis. *Analyst*. 2012. **137**. P. 5265–5271.
56. Kooyman R.P.H., Kolkman H., Van Gent J., Greve J. Surface plasmon resonance immunosensors: sensitivity consideration. *Anal. Chim. Acta*. 1988. **213**. P. 35–45.
57. Szunerits S., Castel X., Boukherroub R. Surface plasmon resonance investigation of silver and gold films coated with thin indium tin oxide layers: influence on stability and sensitivity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. **112**(40). P. 15813–15817.
58. Gandhiraman R.P., Gubala V., O'Mahony C.C., Cummius T., Raj J.S., Williams D.E. PECVD coatings for functionalization of point-of-care biosensor surfaces. *Vacuum*. 2012. **3**. P. 547–555.
59. Dey D., Goswami T. Optical biosensors: A revolution towards quantum nanoscale electronics device fabrication. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. 2011. Article ID 348218, 7 pages; doi: 10.1155/2011/348218.
60. Piliarik M., Vala M., Tichy I., Homola J. Compact and low-cost biosensor based on novel approach to spectroscopy of surface plasmons. *Biosensors and Bioelectronics*. 2009. **24**. P. 3430–3435.
61. Campas M., Katakis I. DNA biochip arraying, detection and amplification strategies. *Trends in Analytical Chemistry*. 2004. Vol. 23. No 1. P. 49–62.
62. Vala M., Chadt K., Piliarik M., Homola J. High-performance compact SPR sensor for multi-analyte sensing. *Sensor and Actuators B*. 2010. **148**. P. 544–549.
63. Abbas A., Linman M.J., Cgeng Q. New trend in instrumental desing for surface plasmon resonance-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011. **26**. 1815–1824.
64. Lee H., Xu L., Koh D., Nyayapathi N., Oh K.W. Various sensors with microfluidics for biological applications. *Sensors*. 2014. **14**. P. 17008–17036.
65. Oresko J.J., Duschl H., Huang S., Sun Y., Chen A.C. A wearable smartphone-based platform for real-time cardiovascular disease detection via electrocardiogram processing. *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.* 2010. **14**(3). P. 734–740.
66. Wei Q., Qi H., Luo W., Tseng D., Ki S.J., Wan Z., Gorocs Z., Bentolila L.A., Wu T.T., Sun R., Ozcan A. Fluorescent imaging of single nanoparticles and viruses on a smart phone. *ASC Nano*. 2013. **7**(10). P. 9147–9155.
67. Walker F.M., Ahmad K.M., Eisenstein M., Soh H.T. Transformation of Personal Computers and Mobile Phones into Genetic Diagnostic Systems. *Anal. Chem.* 2014. **86**(18). P. 9236–9241.
68. Long K.D., Yu H., Cunningham B.T. Smartphone instrument for portable enzyme-linked immunosorbent assays. *Biomedical Optic Express*. 2014. Vol. 5. No 11. P. 3794 (15).
69. Liu Y., Chen S., Liu Q., Masson J.-F., Peng W. Compact multi-channel surface plasmon resonance sensor for real-time multi-analyte biosensing. *Optics Express*. 2015. Vol. 23. No 16. P. 20541.
70. Cai F., Wang D., Zhu M., He S. Pencil-like imaging spectrometer for bio-samples sensing. *Biomedical Optic Express*. 2017. Vol. 8. No 12. P. 5427 (10).
71. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Костюкевич С.А., Кравец В.Г., Лапчук А.С. Оптические диски история, состояние, перспективы развития. Киев: Наук. думка, 2004. 174 с.
72. Fontana E. Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk. *Applied Optics*. 2004. Vol. 43. No 1. P. 79–87.
73. Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Kostyukevych S.O., Kostyukevych K.V., Kudryavtsev A.A. Is there any future of optical discs? *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2013. Vol. 16. No 4. P. 362–365.



74. Challener W.A., Ollmann R.R., Kam K.K. A surface plasmon resonance gas sensor in «compact disc» format. *Sensors and Actuators B*. 1999. **56**. P. 254–258.
75. Sedoglavich N., Kunemeyer R., Talele S.R., Sharpe J.C. Phase-polarisation contrast for surface plasmon resonance based on low coast grating substrates. *Current Applied Physics*. 2008. **8**. P. 351–354.
76. Sung Y-Y, Cai J-M, Hsu C-C, Chen J-P, Lee M-C, Tsai R-Y. The properties of the grating-coupled reflection-type SPR bio-sensors with compact disk. *IEEE*. Busan, Korea. July 2012. P. 661–662.
77. Madou M., Zoval J., Jia G.Y., Kido H., Kim J. Lab on a CD. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2006. **8**. P. 601–628.
78. Lai S., Wang S., Luo J., Lee L.J., Yang S.-T., Madon M.J. Design of a compact disk-like microfluidic platform for enzyme-linked immunosorbent assay. *Anal. Chem.* 2004. **76**. P. 1832–1837.
79. Hemmi A., Usui T., Moto A., Tobita T., Soh N., Nakano K., Zeng H., Uchiyama K., Imato T., Nakajima H. A surface plasmon resonance sensor on a compact disk-type microfluidic device. *J. Sep. Sci.* 2011. **34**. P. 2913–2919.
80. Yih J.-N., Chiu K.-C., Chou S.-Y., Lin C.-M., Lan Y.-S., Chen S.-J., Cheng N.-J. Grating-coupled surface-plasmon-resonance biosensor discs with a C-type fluidic channel for monitoring growth of self-assembled monolayer. *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Vol. 284–287. P. 2069–2074.
81. Homola J., Koudela I., Yee S.S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction grating and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B*. 1999. **54**. P. 16–24.
82. Костюкевич С.О., Костюкевич К.В. Багатоелементний перетворювач на основі поверхневого плазмонного резонансу у дисковому форматі. UA 103662 С2. МПК (2006.01): G01N 21/55, G01N 21/27, G01N 21/25. № а201111725; заявл. 04.10.2011; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21.
83. Clerc D., Lukosz W. Integrated optical output grating coupler as refractometer and (bio-) chemical sensor. *Sensors and Actuators B*. 1993. **11**. P. 461–465.
84. Pedersen H.C., Zong W., Sorensen M.H., Thirstrup C. Integrated holographic grating chip for surface plasmon resonance sensing. *Optical Engineering*. 2004. Vol. 43. No 11. P. 2505–2510.
85. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія: монографія/Нац. акад. наук України, Ін-т проблем реєстрації інформації, Ін-т фізики напівпровідників. Київ: ІМФ НАНУ, 2007. 195 с.
86. Петров В.В., Крючин А.А., Шанойло С.М., Кравець В.Г., Косько І.О., Беляк Є.В., Лапчук А.С., Костюкевич С.О. Надщільний оптичний запис інформації Київ: НАНУ, 2009. 282 с.
87. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А., Рубіш В.М., Лапчук А.С., Костюкевич С.О. Методи нанолітографії. Київ: Наук. думка, 2015. 262 с.
88. Kostyukevich S.A., Morozovskaya A.N., Shepelyavyi P.E., Kostyukevich E.V., Kudryavtsev A.A., Moskalenko N.L., Kryuchin A.A. Recording information in thin films of chalcogenide semiconductors by using photoinduced transformations. *Journal of Optical Technology*. 2005. **72**. P. 418–421.
89. Крючин А.А., Рубіш В.М., Костюкевич С.О., Мінько В.І., Шепелявий П.Є., Лисюк В.О., Костюкевич К.В., Сурмач М.А. Реєструвальні матеріали для лазерної термолітографії. *Реєстрація, зберігання і оброб. даних*. 2012. Т. 14. № 3. С. 3–11.
90. Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M., Lapchuk A.S., Kostyukevych S.O., Shepeliavyi P.E., Kostyukevych K.V. High-speed optical recording in vitreous chalcogenide thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2014. Vol. 17. No 4. P. 389–393.
91. Петров В.В., Литвин П.М., Трунов М.Л., Крючин А.А., Беляк Є.В., Рубіш В.М., Костюкевич С.О., Коптюх А.А. Методи формування нанорозмірних структур на плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2016. Т. 18. № 1. С. 3–13.
92. Rubish V.M., Pop M.M., Mykaylo O.A., Kryuchyn A.A., Maryan V.M., Durkot M.O., Yasiniko T.I., Kostyukevich S.O., Kostyukevich K.V. Laser-induced changes in the optical characteristics of amorphous films of the As-Sb-S system. *Scientific Herald of Uzhhorod University Physics series*. 2017. **42**. P. 14–26.

Надійшла до редакції 22.08.2019