НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___»_____20__ р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Сенсор газу на основі поверхневого плазмонного резонансу»

Виконав (-ла):
студент (-ка) IV курсу, групи ДП-91
Панчук Андрій Валентинович _____

Керівник: професор каф. МЕ, д.т.н., доц.,
Мачулянський Олександр Вікторович _____

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н.,
Королевич Любомир Миколайович_____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н.,
Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____
Прізвище, ім’я, по батькові _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.
Студент (-ка) _____

Київ – 2023 року

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___»_____20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Панчуку Андрію Валентиновичу

1. Тема роботи «Сенсор газу на основі поверхневого плазмонного резонансу», керівник роботи проф. каф. МЕ, д.т.н. Мачулянський Олександр Вікторович, затверджені наказом по університету від «___»_____ 2023 р. №_____

2. Термін подання студентом роботи 09.06.2023_____

3. Вихідні дані до роботи

Сенсорний елемент на основі поверхневого плазмонного резонансу із використанням діоксиду кремнію і діоксиду титану

4. Зміст роботи

1. Огляд літератури за обраною темою. 2. Вивчення особливостей аналітичних сенсорів. 3. Вивчення явища поверхневого плазмонного резонансу. 4. Моделювання сенсорного елемента на основі золота із використанням діоксиду кремнію та діоксиду титану. 5. Обговорення результатів досліджень

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

Презентація до захисту, рисунки в тексті пояснювальної записки _____

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 21.04.2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Пошук та ознайомлення з літературними джерелами за темою дипломної роботи	21.04.2023	
2	Вивчення особливостей аналітичних сенсорів	28.04.2023	
3	Вивчення явища поверхневого плазмонного резонансу та аналіз структур на основі нього	05.05.2023	
4	Моделювання сенсорного елемента на основі золота із використанням діоксиду кремнію та діоксиду титану	12.05.2023	
5	Визначення параметрів сенсорних елементів	19.05.2023	
6	Аналіз отриманих результатів; порівняння отриманих параметрів із параметрами сучасних ППР сенсорів	26.05.2023	
7	Написання дипломної роботи	03.05.2023	

Студент Андрій ПАНЧУК

Керівник Олександр МАЧУЛЯНСЬКИЙ

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота виконана на 53 сторінках, вони містять 4 розділи, 23 ілюстрацій, 12 таблиць та 55 джерел в переліку посилань.

Об’єктом дослідження є сенсор газу на основі поверхневого плазмонного резонансу. Предметом дослідження є залежність оптичних параметрів ППР сенсорів газу від їх конструктивних параметрів.

Метою роботи є визначення параметрів сенсорних елементів на основі поверхневого плазмонного резонансу залежно від їх конструктивних складових.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні завдання:

- встановити залежності параметрів сенсорного елемента від товщини чутливої плівки (Au);

- проаналізувати вплив додавання захисних шарів діелектрика (SiO_2 і TiO_2) за їх різних товщин;

- знайти робочий спектральний діапазон електромагнітного випромінювання сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

В першому розділі розглянуто особливості, ключові переваги та недоліки ППР. У другому розділі розглянуто теоретичні основи, необхідні для моделювання сенсорного елемента. В третьому та четвертому розділі за допомогою програмного забезпечення промодельовано сенсорний елемент із використанням діоксиду кремнію і діоксиду титану відповідно. Визначено їх параметри і проведено порівняння із сучасними сенсорами газу на основі ППР.

Дані дослідження можуть використовуватись для розробки ППР сенсорів із заданими наперед оптичними параметрами; для вивчення роботи даних сенсорів.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, сенсорний елемент, діоксид кремнію, діоксид титану, багатошарова сенсорна структура.

ABSTRACT

Thesis is executed on 53 pages, they contain 4 sections, 23 illustrations, 12 tables and 55 sources in the list of references.

The object of the study is surface plasmon resonance sensor of gas. The subject of the study is dependance of optical parameteres of gas sensor on it's constructive attributes.

The purpose of the work is to define optical paramteres of gas sensor depending on it's constructive attributes.

To achieve this goal, the following tasks were solved:

- define dependance of parameters of sensor element on thickness of sensitive layer of gold;

- analyze influence of shielding layers of SiO_2 i TiO_2 with different thickness on sensor element;

- find operating spectral electromagnetic range of ППР based sensors.

The first chapter discusses sensors based on surface plasmon resonance and identifies their key advantages and disadvantages compared to other analytical sensors. The second chapter explores the theoretical foundations necessary for modeling the sensor element. The third and fourth chapter presents a modeled sensor element using silicon dioxide and titanium dioxide. Their parameters are determined, and a comparison is made with other modern gas sensors based on ППР.

The research data can be used for the development of ППР ensors with predetermined optical parameters; for studying the operation of these sensors; for the precise selection of materials for the sensor element, depending on its purpose.

Keywords: surface plasmon resonance, titanium dioxide, silicone dioxide, multilayer sensor element.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ 8

ВСТУП 9

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ППР СЕНСОРІВ 11

1.1Аналітичні сенсори 11

1.2 Поверхневий плазмонний резонанс 16

1.3 Сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу 20

1.4 Застосування ППР сенсорів 36

Висновки по розділу 1 40

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА МОДЕЛЮВАННЯ 41

2.1 Формули розрахунку коефіцієнта відбивання для сенсорної структури 41

2.2 Опис параметрів сенсорного елемента 46

2.2 Висновки по розділу 2 46

РОЗДІЛ 3. СЕНСОРНИЙ ЕЛЕМЕНТ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШАРІВ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ 48

3.1 Аналіз впливу товщини шару золота на параметри сенсорного елемента 48

3.2 Визначення робочого діапазону сенсорного елемента на основі діоксиду кремнію 50

3.3 Аналіз впливу товщини захисного шару діоксиду кремнію на параметри сенсорного елемента 51

Висновки по розділу 3 53

РОЗДІЛ 4. СЕНСОРНИЙ ЕЛЕМЕНТ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШАРІВ ДІОКСИДУ ТИТАНУ 54

4.1 Аналіз впливу товщини золота на параметри сенсорного елемента 54

4.2 Визначення робочого діапазону сенсорного елемента на основі діоксиду титану 55

4.3 Аналіз впливу товщини захисного шару діоксиду титану на параметри сенсорного елемента 56

Висновки по розділу 4 58

ВИСНОВКИ 59

ДОДАТКИ 61

ДОДАТОК А. Список опублікованих праць за темою дипломної роботи ... 61

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 62

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ЕМВ – електромагнітне випромінювання

ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс

ПКТ –прокальцитонін

ППР – поверхнево плазмонний резонансу

AuNW – нанонитки золота

RIU – одиниці показника заломлення

FOM – добротність сенсора

FWHM – ширина на половині висоти

ВСТУП

Сенсори стали невід'ємною складовою життя людини. Вони широко застосовуються в наукових цілях, в медицині, в промисловості і у побуті. Тому ця сфера на сьогодні швидко розвивається, а сенсорні структури і датчики активно вдосконалюються.

Сенсори – це пристрої, які здатні перетворити вимірювану величину у певний вихідний сигнал. На сьогодні поняття «сенсор» часто використовується на заміну поняття «датчик». Хоча «сенсор» здебільшого стосується конструктивного матеріалу, або чутливого елементу, який сприймає вимірювану величину. Натомість «датчик» - це виготовлений пристрій, здатний приймати і реєструвати вимірювану величину, а також перетворювати її у сигнал, за яким можна встановити певні параметри середовища .

Сенсори класифікуються за різними критеріями. Зокрема за принципом дії виділяють: волоконно-оптичні, оптичні, ємнісні, п'єзоелектричні, тензоперетворювальні, потенціометричні, індуктивні, біохімічні датчики та датчики на основі ефекту Холла. Датчики створюються для реєстрування і перетворення таких величин як тиск, температура, частота, швидкість, переміщення, електрична напруги у вихідні сигнали. Найчастіше вихідним сигналом є електричний.

В даній роботі розглянуто оптичні сенсори. Оптичні сенсори ґрунтуються на виявленні і перетворенні електромагнітного випромінювання в електричний сигнал. Найчастіше вони використовують інтенсивність падаючого електромагнітного випромінювання і залежно від неї дають на вихід відповідну величину струму.

Серед оптичних сенсорів виділяють сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу. Їх суть в тому, що вони реагують на електромагнітне випромінювання оптичного діапазону внаслідок ефекту збудження поверхневих поляритонів. За допомогою виміряного коефіцієнта відбивання електромагнітного випромінювання можна встановити зміну показника заломлення досліджуваної речовини (аналіту).

Даний підклас оптичних сенсорів було обрано для даної роботи тому, що ці сенсори активно досліджуються і на основі явища поверхневого плазмонного резонансу створюються нові чутливі елементи. Це зумовлено тим, що ці сенсори мають багато переваг, серед яких висока чутливість вимірювання, простота конструкції, малий час відгуку та ін.

На сьогодні розроблено велику кількість конфігурацій ППР сенсорів, включно із використанням перспективних матеріалів, як наночастинки, нанотрубки і метаматеріали. Тим не менше, основним недоліком таких сенсорів є низька селективність. Внаслідок цього для різних досліджуваних речовин потрібно використовувати різні конструкції. Актуальним завданням також є розрахунок параметрів сенсорів на основі ефекту ППР.

Таким чином, метою даної роботи є визначення параметрів сенсорних елементів на основі поверхневого плазмонного резонансу залежно від їх конструктивних складових.

Дані дослідження апробовані та опубліковані в матеріалах наукової конференції «International Young Scientists Conference on Applied Physics» (Київ, КНУ ім. Шевченка, 18.05.2023) під назвою “Sensor Element Based On Nanoscale Dielectric” Панчук А.В., Мачулянський О.В., Гетманчук В. О. [1].

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ППР СЕНСОРІВ

Аналітичні сенсори - це сенсорні пристрої, які забезпечують збір даних та їх аналіз. Ці сенсори використовують в біомедичній сфері, хімічній, побутовій та виробничій. Аналітичні сенсори зазвичай містять датчики, які вимірюють фізичні величини, такі як температура, вологість, тиск, вібрація, рух та інші параметри. Ці дані можуть бути використані для встановлення параметрів середовища, в якому працює пристрій, та виявлення відхилень від норми, для подальшого опрацювання і прийняття певних комплексів заходів.

В даному розділі буде проведено аналіз вказаних сенсорів і буде виявлено переваги і недоліки цих сенсорів. Це дозволить зрозуміти, чому є потреба у використанні ППР сенсорів, а також в яких сферах застосування і в яких параметрах є необхідність у використанні саме сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

1.1 **Аналітичні сенсори**

Різні класи сенсорів мають переваги в певній сфері застосування і недоліки пов’язані із їх технологічними параметрами. Серед аналітичних сенсорів виділяють наступні: оптичні сенсори, електрохімічні, мас-спектрометричні, газові та інші. Дані сенсори будуть досліджені для порівняння.

Електрохімічні сенсори

Електрохімічні сенсори - це аналітичні пристрої, які використовують зміни електричних параметрів під час хімічної реакції для визначення концентрації хімічного аналіту у зразку. Ці сенсори мають велике значення в багатьох галузях, включаючи медицину та промисловість.

Принцип роботи електрохімічних сенсорів базується на зміні потенціалу електрода при зміні концентрації аналіту. Електроди зазвичай виготовляються з металу або провідного полімеру, який покритий електролітом, таким як розчин солей. При взаємодії аналіту з електродом відбувається окиснення або відновлення речовини, що призводить до зміни потенціалу на поверхні

електрода. Зміна потенціалу вимірюється електронікою і залежить від концентрації аналіту у зразку.

Одним із найпоширеніших типів електрохімічних сенсорів є іон-селективні електроди. Ці сенсори мають спеціальне покриття, яке реагує тільки на певний іон у розчині. Коли іон зв'язується з покриттям, потенціал на поверхні електрода змінюється, що дозволяє виміряти концентрацію іону в зразку.

Іншими типами електрохімічних сенсорів є pH-електроди, електроди з окиснення та відновлення і амперометричні електроди. pH-електроди вимірюють концентрацію водних іонів у зразку, змінюючи свій потенціал при зміні кислотності. Електроди з окисненням та відновленням, які використовуються для вимірювання концентрації різних електрохімічно активних сполук. Амперометричні електроди вимірюють потік електронів, що виникає при окисненні або відновленні аналіту, який пропорційний концентрації аналіту. Вони використовуються для вимірювання концентрації газів, наприклад, кисню, амоніаку, вуглекислого газу та інших.

Електрохімічні сенсори знайшли широке застосування в біомедицинських дослідженнях, тому що вони можуть бути використані для вимірювання концентрації різних біомолекул у зразку, таких як глюкоза, холестерин та лікарські засоби. Наприклад, сенсори глюкози використовують ензимні реакції для вимірювання рівня глюкози в крові або інших біологічних рідинах.

Наприклад, розроблено [2] сенсор для виявлення прокальцитоніну (ПКТ). Він є біомаркером присутності шкідливих бактерій, а також вірусних і грибкових захворювань в організмі. Було використано електрохімічний імпедансний спектроскопічний сенсор для виявлення ПКТ. Чутливість була виявлена на рівні 0.36 пг/мл, що є високим показником в порівнянні із іншими сенсорами. Розроблений сенсор показав високу селективність до прокальцитонінів у присутності сторонніх сполук. Тим не менше, цей сенсор має недолік: через використання дороговартісних технологій, використання сенсора є обмеженим. А для біомедичної сфери дуже важливо зробити сенсори доступними. Також недоліком є довгий час відгуку. Для виявлення і встановлення сталих значень

прокальцитоніну витрачали 60 хвилин. В загальному, електрохімічне виявлення прокальцитоніну складає в різних конфігурація сенсора 45-90 хв.

Загалом серед недоліків електрохімічних сенсорів також виділяють наступні: електрохімічні сенсори можуть бути чутливими до факторів довкілля, таких як температура, вологість та pH, що може впливати на їх точність та надійність. Електрохімічні сенсори потребують частого калібрування для забезпечення точних вимірювань. Наприклад, досліджено [3] продуктивність електрохімічного сенсора для вимірювання концентрації пестициду в воді. Виявлено, що сенсор потребує калібрування кожні декілька годин, щоб забезпечити точні вимірювання, і що процес калібрування є довготривалим та потребує спеціального обладнання.

Мас-спектрометричні сенсори

Метою детекторів іонного струму, які використовуються з мас-спектрометрами, є вимірювання міри інтенсивності іонів з різними значеннями m/z, які були розділені в мас-аналізаторі [4]. Іони в кожному окремому іонному промені, що відповідає різним значенням m/z, в кінцевому рахунку прибувають до колектора, де при зіткненні з «спеціальною» поверхнею, що може відбутись від простої металевої пластини до поверхні, покритої складним покриттям, вони генерують електричний сигнал. Так створені аналогові сигнали потім «конвертуються» в електричний струм, який можна підсилювати для отримання мір інтенсивності іонів (іноді помилково називають іонність), що є представниками кількості іонів, зібраних за певними значеннями м/z. Майже всі мас-спектрометри потребують окремого іонного детектора, за вийнятком інструментів мас-спектрометрії із перетворенням Фур’є і орбітрапів. У цих випадках мас-аналізатор і детектор поєднані, і іонні струми не виявляються безпосередньо, а визначаються опосередковано через запис і деконволюцію, за допомогою аналізу перетворення Фур'є, зображення струмів.

Недоліки таких сенсорів включають низьку чутливість складнощі з кількісними вимірюваннями через нелінійну відповідь та потребу в дорогих додаткових денситометрах. Серйозні несправності включають потребу в темній кімнаті та необхідність порушення вакууму для вилучення пластини.

Серед переваг виділяють високу чутливість та селективність [5]: мас-спектрометрія може виявляти навіть дуже низькі рівні концентрації зразків. Наприклад, у медичній діагностиці мас-спектрометр може визначати рівень глюкози в крові пацієнта, що дуже корисно для виявлення діабету. Також, у хімічних дослідженнях мас-спектрометр може визначати хімічний склад зразка, навіть якщо його концентрація дуже низька.

Оптичні сенсори

Оптичні сенсори є важливими компонентами в електронних пристроях, які використовують у медицині, автоматиці та багатьох інших сферах.

На цих структурах будують багато датчиків, серед яких можна виділити наступні: трансмісійні фото-переривачі (визначають присутність об’єктів отримуванням електромагнітного випромінювання), відбиваючі фотосенсори (визначають рух об’єктів, зчитуючи відбивання електромагнітного випромінювання від них), фотопровідні пристрої (стають електропровідними, коли на них падає електромагнітне випромінювання), фотодіоди та фототранзистори.

Наприклад, фотодетектор – це пристрій, який виявляє та вимірює електромагнітне випромінювання або інші електромагнітні випромінювання. Зазвичай він використовується для перетворення електромагнітного випромінювання сигналів на електричні сигнали. Фотодетектори є важливими компонентами в різних застосуваннях, зокрема в телекомунікаціях, системах зображення, оптичних датчиках, наукових дослідженнях та багатьох інших галузях.

Основний принцип роботи фотодетектора полягає в поглинанні фотонів (індивідуальних частинок електромагнітного випромінювання) матеріалом, що в свою чергу викликає виникнення електричного струму або напруги, пропорційних інтенсивності вхідного електромагнітного випромінювання . Матеріал, що використовується в фотодетекторах, може бути напівпровідником, наприклад, кремнієм або галієвим арсенідом, або іншими типами матеріалів, такими як фотодіоди, фототранзистори або фотомультиплікаторні трубки.

Також за останнє десятиліття було розроблено різні пристрої, включаючи волоконно-оптичні гіроскопи, датчики температури, тиску та вібрації, хімічні зонди на основі технології волоконно - оптичних сенсорів. Волоконно-оптичні пропонують кілька переваг, таких як збільшена чутливість порівняно з існуючими техніками та геометричну універсальність, яка дозволяє створювати датчики у довільних формах. Здатність волоконно-оптичних сенсорів замінювати традиційні сенсори для вимірювання акустики, вібрацій, електричних та магнітних полів, прискорення, обертання, температури, тиску, лінійного та кутового положення, напруги, в'язкості, хімічних вимірювань та безлічі інших застосувань дозволяє підвищити обсяг їх використання.

Прогрес у дослідженні та розробці пристроїв на основі волоконної оптики розширив їх застосування в різних галузях технології, таких як медицина, хімічна та телекомунікаційна промисловість. Вони були розроблені для роботи з різноманітними фізичними властивостями середовищами, такими як температура, хімічні зміни, електричні та магнітні поля, вібрації, деформації (положення), потік, тиск, обертання, радіація, рівень рідини, інтенсивність електромагнітного випромінювання та колір. Для роботи у суворих умовах середовища, волоконна оптика доводять свою надійність як датчики в порівнянні з конвенційними електричними та електронними датчиками, де у них виникають труднощі. Навпаки, оптичні волоконні датчики мають низку переваг перед іншими типами датчиків.

Оптичні волоконні сенсори мають безліч переваг порівняно з іншими типами сенсорів. Вони можуть бути невеликих розмірів, є неелектричними пристроями

та мають чутливість до різних параметрів навколишнього середовища. Вони потребують невеликих розмірів та ваги кабелю, дозволяють виконувати дистанційний контроль і дають доступ до місць, зазвичай недоступних. Часто вони не вимагають контакту та є імунними до радіочастотних і електромагнітних перешкод. Вони не забруднюють своє оточення та не піддаються корозії. Крім того, вони забезпечують високу чутливість, роздільну здатність та динамічний діапазон і можуть бути підключені до систем обміну даними. Ці переваги роблять їх надійними та ефективними пристроями для контролю, особливо в складних умовах, порівняно зі звичайними електричними та електронними сенсорами, які зазнають проблем у таких умовах.

Сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу

Як було представлено, електрохімічні та деякі оптичні сенсори активно використовуються у різних сферах життєдіяльності. Тим не менше, часто вони мають певні недоліки: можуть мати низьку чутливість, часто вимагають додаткових процедур підготовки до використання, можуть бути вразливими для шумів тощо.

Актуальною є розробка і дослідження нових видів сенсорів, які мають менше недоліків та дають нові можливості у сферах свого застосування[6]. Одним із таких сенсорів є сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Вони мають багато переваг, серед яких висока чутливість вимірювання, простота конструкції, малий час відгуку та ін. Основним недоліком даних сенсорів є низька селективність, та не в повній мірі досліджено взаємозв’язок між окремими складовими сенсорного елемента.

1.2 **Поверхневий плазмонний резонанс**

Поверхневий плазмонний резонанс – явище, за якого електрони в металевому шарі збуджуються фотонами електромагнітної хвилі, яка падає під певним кутом, а потім поширюється паралельно до металевого шару.

У випадку резонансу відбувається передача енергії від падаючих фотонів до поверхневих плазмонів (відбувається коливання електронів), що зменшує енергію відбитого електромагнітного випромінювання. Це відбувається тоді, коли досягається повне внутрішнє відбивання. Тоді фотон пробиває метал і передає свою енергію до електронів, що починають коливатись, внаслідок чого і виникає ППР [7].

Для кращого розуміння процесів, які відбуваються при виникненні поверхнево-плазмонного резонансу вздовж розділу металу та діелектрика розглянемо рівняння Максвела.

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_t}{\varepsilon_0} \tag{1.1}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{1.2}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{1.3}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_m + \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \tag{1.4}$$

де E – це інтенсивність електричного поля;

В/м; B – електромагнітна індукція, Тесла;

$\rho_t = \rho_f + \rho_b$ – повна густина зарядів у Кл/м;

$\vec{J}_m = \vec{J}_f + \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \times M$ - щільність струму;

c – швидкість електромагнітного випромінювання у вакуумі;

ε_0 – діелектрична константа у вільному просторі;

μ_0 - магнітна константа.

У системі, яку ми розглядаємо, а саме система двох напівнескінченних шарів метал-діелектричних проміжних прошарків за відсутності зовнішнього впливу, ці рівняння можуть бути записані як:

$$\nabla \cdot \vec{E}_i \varepsilon_i = 0 \tag{1.5}$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_i = 0 \tag{1.6}$$

$$\nabla \times \vec{E}_i = -\mu_i \frac{\partial \vec{H}_i}{\partial t} \tag{1.7}$$

$$\nabla \times \vec{H}_i = \varepsilon_i \frac{\partial \vec{E}_i}{\partial t} \tag{1.8}$$

В даному випадку індекс *i* відповідає за проміжний прошарок. Якщо i=m, то мова йде про метал, якщо i=d, то це діелектрик.

Оскільки в такому випадку тільки p-поляризовані хвилі можуть використовуватись для поширення поверхневих плазмонів в тонколплівкових структурах, то запишемо рівняння, яке відображає ці хвилі у двох прошарках:

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_i \\ \vec{H}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{x,d} & 0 & E_{z,d} \\ 0 & H_{y,d} & 0 \end{pmatrix} \exp(i(k_{x,i}x - \omega t + k_{z,i}z) \tag{1.9}$$

Враховуючи те, що хвиля поширюється вздовж осі x, і попередні умови, можемо розписати це як:

$$k_{z,d} H_{y,d} = \varepsilon_d \omega E_{x,d} \tag{1.10}$$

$$k_{x,d} H_{y,d} = -\varepsilon_d \omega E_{z,d} \tag{1.11}$$

$$k_{z,m} H_{y,m} = \varepsilon_m \omega E_{x,m} \tag{1.12}$$

$$k_{x,m} H_{y,m} = -\varepsilon_m \omega E_{z,m} \tag{1.13}$$

$$k_{z,m} \varepsilon_d = -k_{z,d} \varepsilon_m \tag{1.14}$$

Виходячи із цих рівнянь встановлюємо наступну дисперсійну залежність для поверхневих поляритонів на розділі метал-діелектрик:

$$k_{SPP}^2 = k_x^2 = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{(\varepsilon_d + \varepsilon_m)} k^2 = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{(\varepsilon_d + \varepsilon_m)} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right), \tag{1.15}$$

де $k = \frac{\omega}{c}$ це хвильовий вектор падаючого електромагнітного випромінювання із частотою ω, яке поширюється у вакуумі.

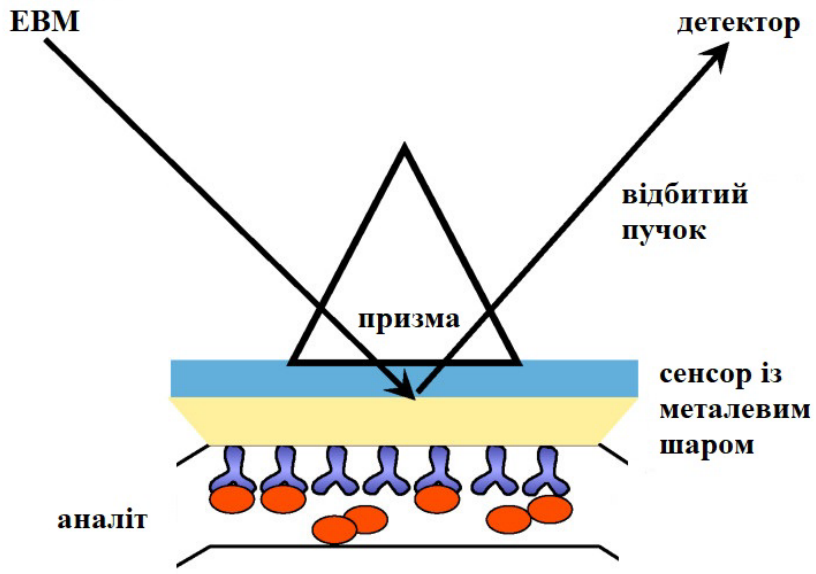

Рисунок 1.1 – Конструкція для спостереження явища поверхневого плазмонного резонансу

Коли фотони віддають енергію плазмонам, це призводить до різкої зміни інтенсивності відбитого електромагнітного випромінювання, яка буде зафіксована детектором.

Електромагнітна хвиля, вектори полів якої досягають своїх максимумів на лінії прилягання і зменшуються із поглибленням у самі матеріали, впливає на хвилю щільності зарядів на поверхні металу. Ця поверхнева плазмова хвиля є ТМ-поляризованою хвилею (її магнітний вектор є перпендикулярним до напряму поширення поверхневої плазмової хвилі і паралельним до площини прилягання). Константа поширення поверхневої плазмової хвилі, яка поширюється поблизу лінії прилягання поміж доволі сильного діелектрика і металу, задається наступним виразом[8]:

$$\beta = k\sqrt{\frac{\varepsilon_m n_s^2}{\varepsilon_m + n_s^2}},$$

де k позначає хвильове число у вільному просторі;

ε_m - діелектрична проникність металу ($\varepsilon_m = \varepsilon_{mr} + i\varepsilon_{mi}$) і n_s - коефіцієнт відбивання діелектрика.

Оцінюючи дану рівність, можна зробити висновок, що поверхнева хвиля може спостерігатись за умови, коли реальна складова діелектричної проникності

є від'ємною. Для видимого випромінювання ця умова досягається за багатьох металів, хоча срібло і золото використовуються найчастіше[9].

Якщо врахувати наступне:

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{1.17}$$

де λ – довжина хвилі, то можна побачити основні принципи роботи ППР сенсорів.

1.3 **Сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу**

Спостерігати ефект збудження поляритонів можливо не тільки у тонкоплівкових сенсорних елементах. Існує багато різновидів конструкцій, які застосовують даний ефект. Такими є: оптоволоконні сенсори, на основі наночастинок та велика кількість модифікацій тонкоплівкових сенсорів із застосуванням різної кількості шарів та матеріалів. Розглянемо дані конструкції і проаналізуємо їх ключові відмінності.

Багатошарові тонкоплівкові структури

ППР сенсори – це сенсори побудовані на використанні явища поверхневого плазмонного резонансу. На цій основі розроблена велика кількість хімічних сенсорів, газових та рідинних.

Найпростішою конструкцією ППР сенсора є модель Кречмана, яка представляє собою призму, на яку нанесено нанорозмірну плівку металу, наприклад зі срібла, або золота (рис. 1.2).

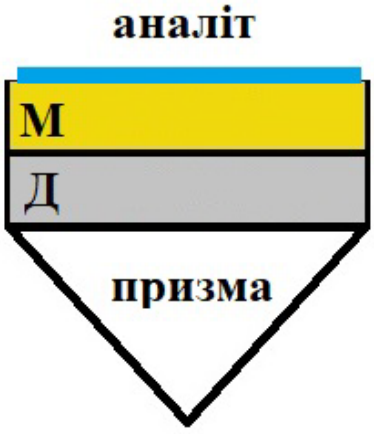

Рисунок 1.2 – Модель Кречмана, який демонструє явище поверхневого плазмонного резонансу. Д – шар діелектрика, М – шар металу

Під певним кутом на бокову грань призми подається пучок електромагнітного випромінювання (ЕМВ), що потрапляє на тонку плівку металу, проходячи через неї і збуджуючи хвилю плазмонів. Далі він відбивається, будучи вже зміненим від початкового стану через віддачу енергії. Відбитий пучок реєструється детекторами. Вони зазвичай складаються з фотодіодів, виходи яких під'єднані до малошумових підсилювачів. Розділювач пучків служить тим, що на один детектор подає s-поляризоване електромагнітне випромінювання [10], інтенсивність якого змінюється лише від коливань інтенсивності лазера і втрат заломлення, а на інший детектор подається пучок, змінений від ППР ефектів. Аналіз s-поляризованого пучка дозволяє робити більш точні результати, які враховують деякі похибки. На рисунку 1.3 зображено типову криву залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі, виміряну детектором для повітря.

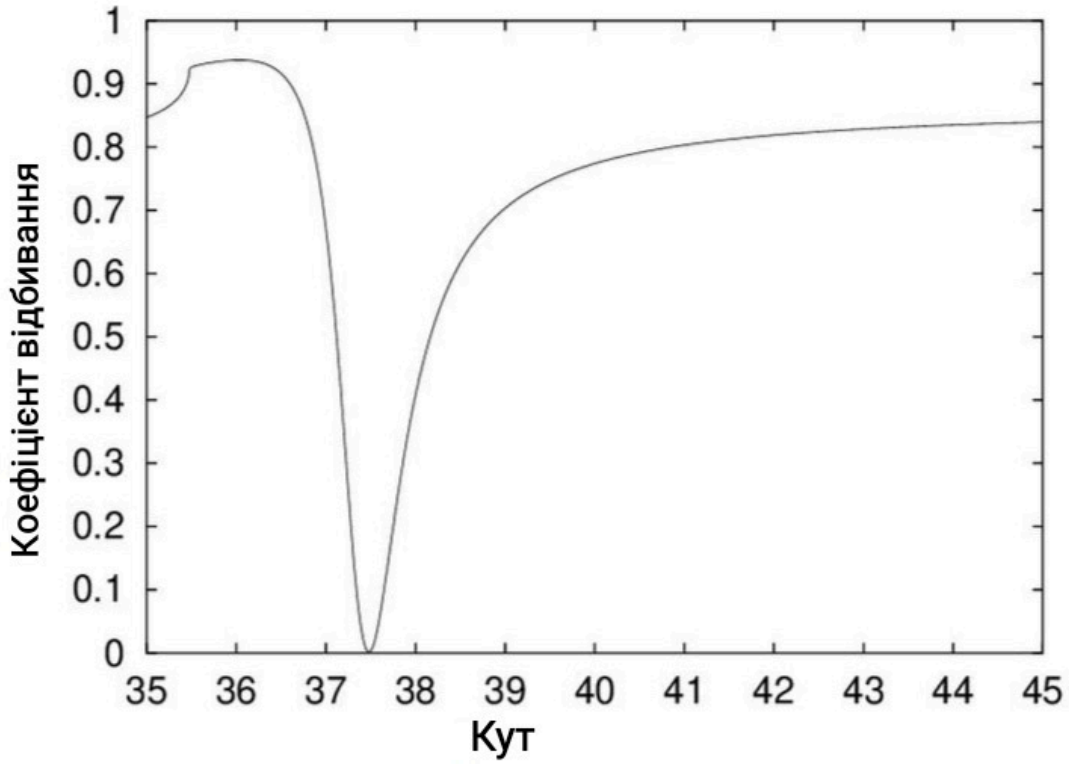

Рисунок 1.3 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі [11]

Існує багато сенсорних структур на основі виникнення явища плазмонного резонансу, які використовують для створення сенсорів. Серед них можна виділити тонкоплівкові, оптоволоконні, сенсори із використанням наночастинок та ін. Розглянемо дані структури, аби побачити в чому їх ключові відмінності та переваги.

В останні роки було запропоновано кілька вдосконалених структур, які мають більше шарів порівняно з традиційними структурами ППР з двома шарами. Використання більшої кількості шарів дозволяє контролювати параметри сенсорної структури, наприклад: глибину проникнення поля поверхневого плазмону в середовище, оптимізацію чутливості датчика та збудження додаткових режимів поверхневих плазмонів. Крім того, в цій галузі було проведено багато досліджень [12], включаючи аналіз структурних конфігурацій, експериментальних установок та застосування різних явищ.

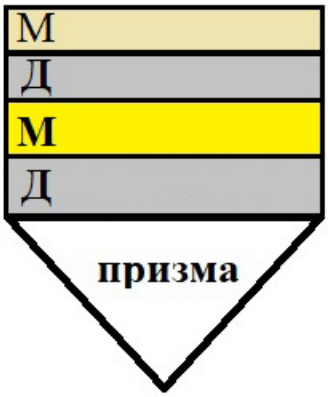

Рисунок 1.4 – Багатошарова сенсорна структура. «М» являє собою метал, а «Д» - діелектрик

У роботі [13] було запропоновано та проаналізовано покращену структуру компактного та високочутливого ППР сенсора показника заломлення шляхом зв'язку двох структур метал-діелектрик (рисунок 1.4). Значення чутливості показника заломлення та температури можуть сягати 2320 нм за одиницю

показника заломлення та 0,84 нм/°С. Аналогічно, інші конфігурації датчика дали сприятливі результати. Вчені повідомили про нові перетворювачі та матеріали, вдосконалення існуючих перетворювачів, нові і вдосконалені процедури біофункціоналізації та перспективи найближчої комерціалізації цих технологій. Було представлено огляд біосенсорів на основі фотонних кристалів для виявлення біомаркерів раку; запропоновано високочутливий датчик показника заломлення на основі компактного полімерного хвильоводу Брегга з високоіндексним покриттям та металевим шаром під покриттям. Така структура [14] має чутливість 408–861 нм/RIU (RIU – англ. *refractive index unit*, одиниці показника заломлення) в широкому динамічному діапазоні 1,32–1,44. Крім того було представлено сенсор, який може одночасно використовуватися як оптичний фільтр та датчик температури. Модифікована структура Брегга може одночасно використовуватися як фільтр з забороненою зоною (ширина смуги ~ 200 нм) та датчик температури з привабливою чутливістю 0,47 нм/°С. Крім того було запропоновано компактний і високочутливий датчик показника заломлення на основі модальної інтерференції в інтегрованому оптичному хвилеводі з металевим покриттям. Структура змінюється в діапазоні від 5,28 до 71,94 м/RIU для діапазону показників заломлення від 1,33 до 1,37, що є найвищим показаним значенням показника заломлення.

Тобто існує багато перспектив для використання таких сенсорів. З точки зору їх функціональності можна сказати, що такі сенсори, через можливість «налаштування» можуть мати хорошу чутливість до вимірюваного аналіту. Тим не менше, такі сенсори мають низьку селективність, адже виготовляються конкретно для певної задачі.

Нанокомпозитні матеріали

Наночастинки часто використовують у сенсорах, оскільки вони мають унікальні оптичні, електричні і механічні характеристики [15, 16, 17]. Наприклад, нанонитки на основі золота використовують у якості наноелектродів

в електрохімічних приладах, таких як сенсори тиску, різні хімічні і біологічні і сенсори для дослідження ДНК. Нанонитки золота використовують тому, що вони здатні створювати високу густину струму, хороший показник відношення сигнал/шум і низьку двошарову ємність. Ще одна причина, чому ці наночастинки застосовують так часто лежить у оптичних особливостях цього матеріалу. Вони створюють значну абсорпцію і розсіювання при електромагнітному випромінюванні з довжиною хвилі близько 520 нм [18], що виникають від колективних коливань провідних електронів на поверхні нанониток золота, коли вони стимулюються падаючим на них електромагнітним випромінюванням.

Виходячи з цього, є сенс застосовувати нанонитки (зокрема золоті) у конструкціях ППР сенсорів. Також, у традиційних ППР сенсорах складно виявити речовини, із високим показником заломлення [19]: бензин, дизель, керосин, гліцерин, хлороформ та ін. Це відбувається через те, що смуга вимірювань показника заломлення є обмеженою, зазвичай вона нижча ніж показник заломлення оптоволокна і таким чином має місце повне внутрішнє відбивання. Нанонитки можуть змінити ситуацію і зробити можливим виявлення речовин із високим показником заломлення. Також такі сенсори демонструють високі результати, використовуючи поширення у-поляризованих мод, в порівнянні з іншими сенсорами, які використовують дві поляризації.

Аби застосувати нанонитки, вони повинні бути більшими ніж 2 нм. Золоті нанонитки застосовують найчастіше у ППР сенсорах, хоча також існують поєднання: золото/мідь, срібляні нанонитки і чисто мідні.

Нанонитки в основному використовують у багатоканальних сенсорах, які здатні аналізувати водночас декілька речовин. Застосовують їх так, як показано на рис. 1.5 [17]. Золоті нанонитки наносять на основу кожного каналу поблизу відповідної прилягаючої серцевини (на рисунку 1.5 позначено білим кольором).

У роботі [12], де було описано і застосовано дану технологію для виявлення різних речовин (метил, спирт, молоко, клітини раку) отримували наступні чутливості для трьох каналів: перший – 7611 нм/RIU, другий – 5128 нм/RIU і

третій – 12974 нм/RIU. Найкраща роздільна здатність, яку вони досягли – 7.71*10 $^{-6}$ для зміни в 0.1 нм.

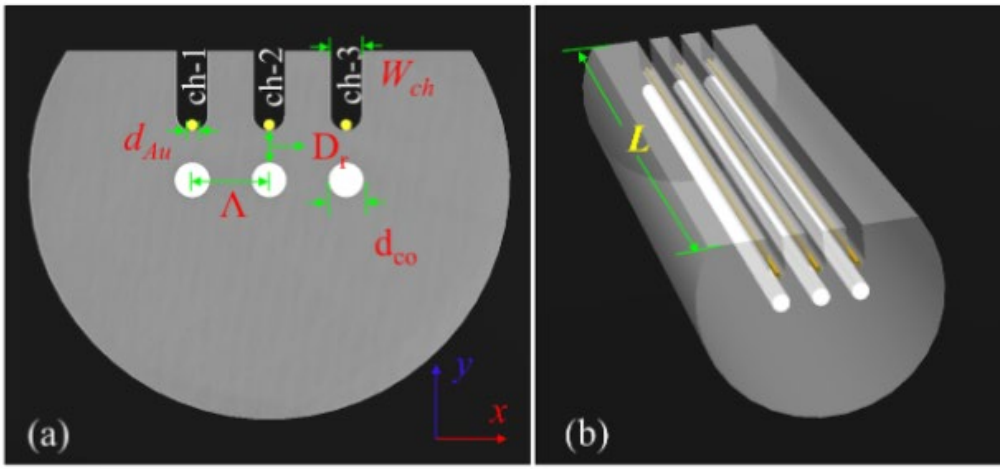

Рисунок 1.5 – Будова багатоканального оптоволоконного D формового ППР сенсора із застосуванням нанониток у двох перспективах. Нанонитки позначені жовтим кольором [17]

Окрім того, можливим є застосування інших наночастинок. При застосуванні наночастинок в якості шару провідного металу, виникає нове явище – локалізований плазмонний резонанс (ЛППР). Це явище полягає у тому, що поблизу поверхні із наночастинками металу виникають посилені елекромагнітні поля, викликані падаючим електромагнітним випромінюванням. ЛППР є результатом утримання поверхневого плазмону в наночастинці розміром, порівнянним або меншим за довжину хвилі світла , що використовується для збудження плазмонного резонансу [20]. В порівнянні із відомим ППР, ЛППР має набагато коротший час згасання магнітного поля, на нього менше впливають флуктуації температури, він має простішу будову і схожу чутливість у біохімічних взаємодіях на поверхні наночастинок. Сенсори із застосуванням цього явища також мають високу чутливість і малий час очікування. Схематично, різниця між ППР і ЛППР продемонстрована на рисунку 1.6.

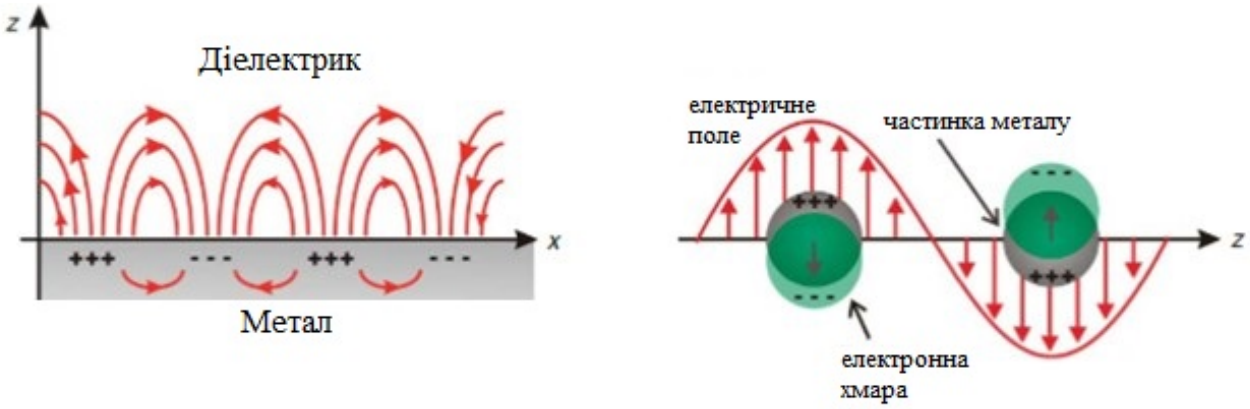

Рисунок 1.6 – Схематичні діаграми для ППР і ЛППР [19]

Існують дослідження [21], де порівняно роботу сенсора із наночастинками в противагу із звичайним шаром металу. Спочатку вони виміряли дані виявлення гексанодіолу сенсором із шаром золота. Потім на той же сенсор було нанесено наночастинки і експеримент повторили. Вони виявили, що інтенсивність поля була вищою в 4-5 разів у випадку із наночастинками. Це, теоретично, мало би підвищити чутливість сенсора.

Практичні результати були відповідними: чутливість сенсора без наночастинок складала 2122 нм/RIU, а з наночастинками підвищилась до 3074 нм/RIU, тобто майже в півтори рази. Лінійність першого сенсора складала 0,9785, лінійність другого – 0,9783, тобто зміна несуттєва. Також даний сенсор мав хорошу стабільність. Вчені вимірювали різницю між початковою резонансною довжиною хвилі і довжинами хвилі в повторних пробах. Експеримент проводили на перший, 5, 10 і 15 день. Стандартне відхилення для першого сенсора складало 13,25%, 10,75% і 12,25%. Для другого (того, що з наночастинками) стандартне відхилення складало 11,25%, 11%, 12,5%. Хоча обидва показники є малими, та у другому випадку вони стали навіть ще меншими.

Конструкції ППР сенсорів на основі трикутної та випуклої призми

Як і вже було продемонстровано, структури на основі призм є традиційними і на даний момент найбільш поширеними. Призма забезпечує існування затухаючої хвилі (через повне внутрішнє відбивання), яка збуджує плазмони.

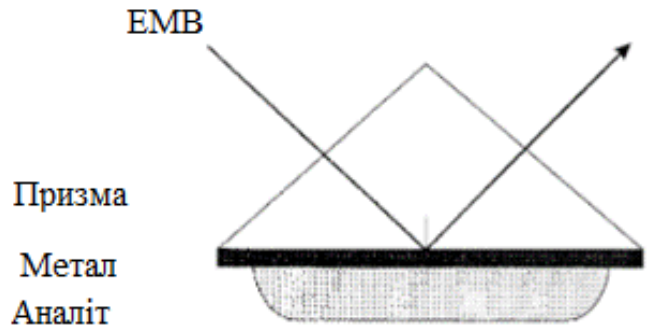

Рисунок 1.7 – ППР сенсор на основі трикутної призми [22]

Схема роботи такого пристрою достатньо проста. Оптична хвиля проходить через призму і повністю відбивається від межі розділу призми і тонкого шару металу і тунелює через цей шар, збуджуючи поверхневі плазмони [23].

Використовуючи таку призму, досліджують, різноманітні гази. Наприклад, досліджують гази-анастетики, використовуючи тонкий шар силіконо-глікольного кополімеру, який має високу розчинність для галогенованих гідрокарбонатів. В такому випадку виміврюваним параметром є маса, яка спостерігається п’єзоелектричним кристалом. Річ у тім, що абсорпція газу впливає на масу, так само як і товщину [24].

Такі структури використовують через їх простоту, надійність, хорошу точність, стабільність і легку експериментальну реалізацію [25]. Проте така установка не зможе вимірювати роздільний набір біомолекулярних взаємодій, які відбуваються водночас та має обмеження в дослідженні відносно більших біомолекул (бактерій, протеїну, нуклеїнових кислот та полісахариду), великих клітин та товстих легуючих шарів [18]. Вони показують набагато меншу точність у поведінковому дослідженні великих молекул. Для таких досліджень використовують здебільшого деякі вузькоспеціалізовані опотоволоконні сенсори, які здатні збуджувати поверхневі плазмони на більшій глибині від розділу досліджувана речовина-метал.

Для такого призмового сенсора було досягнуто чутливість краще ніж $3*10^{-7}$ RIU (одиниць показника відбивання), що є дуже хорошим показником відносно показників для решіткових сенсорів. Ранні розробки таких сенсорів при дослідженні на основі довжини хвилі, мали чутливість приблизно 3200 нм RIU^{-1}, компенсуючи для роботи в низько чутливому спектральному діапазоні близько 640 нм. Такий підхід був пізніше покращено, що призвело до виникнення сенсорів із чутливість у 8000 нм RIU^{-1} і максимального відхилення в 0.02 нм [26].

На рисунку 1.8 можна побачити поведінку ППР сенсора на основі трикутної призми і порівняти із 1.8, де зображені результати вимірювання решіткового сенсора.

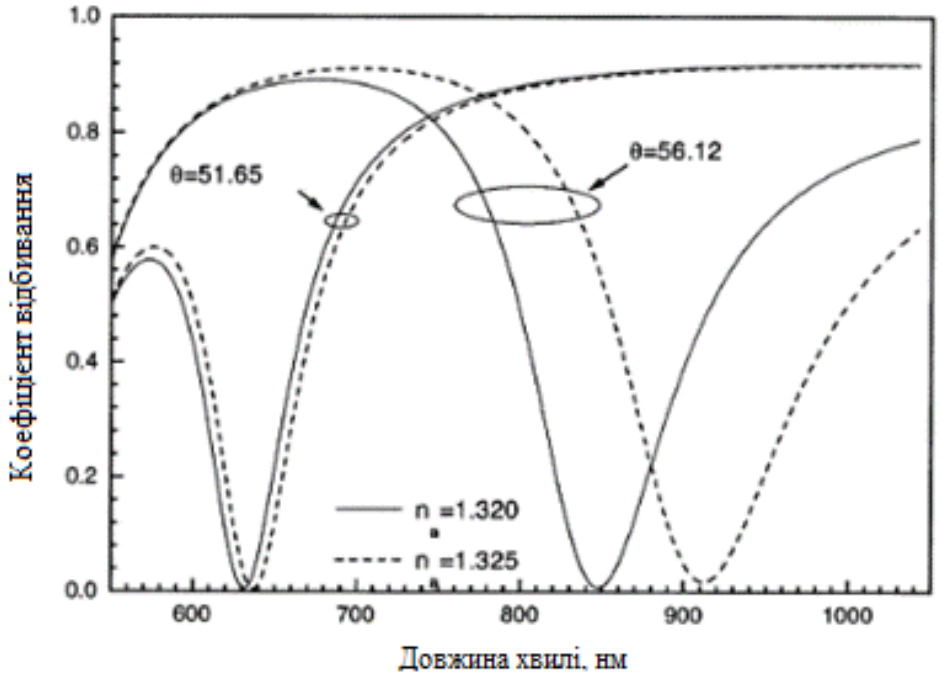

Рисунок 1.8 – Залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі, обрахована для двох різних кутів і двох різних показників заломлення аналізованої речовини за використання призмового ППР сенсора [18]

Таблиця 1.1 – Дані вимірювання роботи ППР сенсора для різних методів вимірювання для різних структур (трикутна призма і решітковий сенсор)

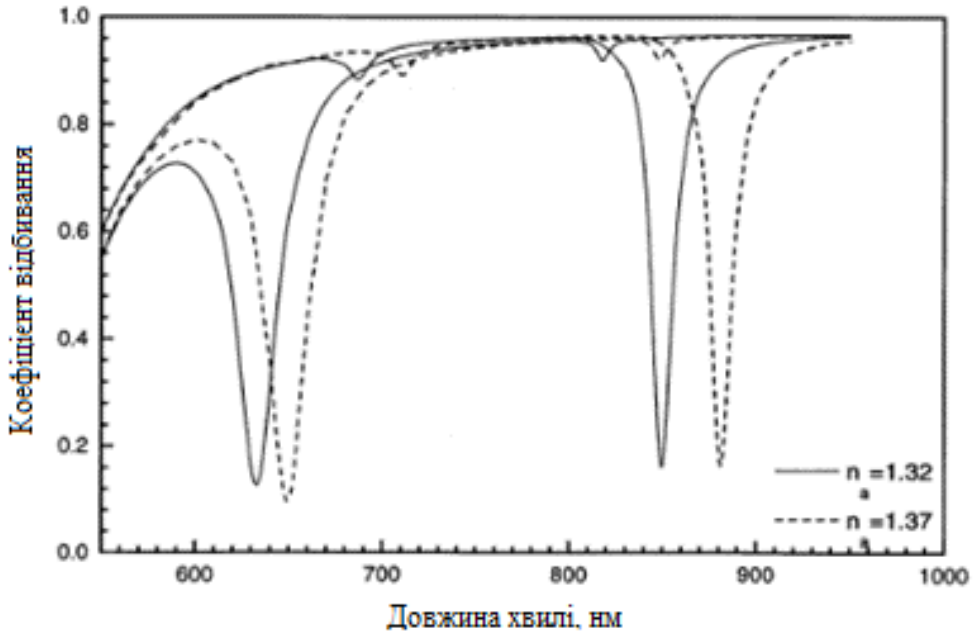

Рисунок 1.9 – Залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі, обрахована для двох різних кутів і двох різних показників заломлення аналізованої речовини за використання решіткового ППР сенсора [18]

Під час дослідження за довжиною хвилі, примзовий ППР сенсор показав

Спосіб вимірювання	Кутове дослідження		Дослідження за довжиною хвилі		Вимірювання інтенсивності	
Оптична система, використана для збудження плазмонів	Чутливість (кут. RIU * 10^-4)		Чутливість (кут. RIU * 10^-4)		Чутливість (кут. RIU * 10^-4)	
Довжина хвилі	λ = 630	λ = 850	λ = 630	λ = 850	λ = 630	λ = 850
Призмовий ППР сенсор	191	97	970	13800	3900	15000
Решітковий ППР сенсор	43	39	309	630	1100	4000

набагато кращу чутливість при більших довжинах хвилі [27]. Ще один експеримент (Табл 1.1) доводить про велику різницю в чутливості при дослідженні за довжиною хвилі.

Часто для розробки ППР сенсорів замість трикутної призми використовують випуклу. Принципової різниці у роботі ППР сенсора із трикутною і випуклою призмою немає. Але це лише у випадку, коли досліджувана речовина і допоміжний шар наноситься на плоску грань призми. Тоді вони є взаємозамінними.

Існуючим ринковим прикладом є прилад IBIS MX96, який використовує ППР сенсор із модель Кречманна на хемісферичних призмах. У таблиці 1.2 наведено скорочену документацію даного виробу.

Таблиця 1.2 – Специфікації приладу на основі призмового ППР сенсора [28]

Конфігурація	Кречмана, із хемісферичними призмами
Оптика	Скануючий кут для всього динамічного і лінійного діапазону
Біосенсор	хемісферичні активовані золоті поверхні
Зображування	Так
Довжина хвиі	850 нм
Оптична роздільна здатність	25 мкм
Максимальна кількість приймачів	144
Контроль ППР	Сенсограми і зображення в реальному часі
Діапазон кутів	10 градусів, 1.33-1.43 RIU
Динамічний діапазон кутів	4 градуси, лінійний для 1.33-1.37 RIU
Час аналізу	різний
Час роботи	6 днів без налаштувань
Шум	0.5 RU
Дрифт	0.8 RU/min
Аналіз малих молекул	Так, більше 200 Дальтон
Контроль температури	Пельтьє
Температура аналізу	15-45 градусів, термоголовка

Можна побачити, що робочою довжиною хвилі є 850 нм, тобто використовується певний інфрачервоний лазер. Роздільна здатність – 25 мкм. Максимальна кількість чутливих елементів, які досліджують вже відбитий промінь – 144. Спосіб вимірювання – дослідження резонуючого кута із можливість дослідження в реальному часі.

Оптоволоконні ППР сенсори

На сьогодні існує багато типів оптоволокнних сенсорів, наприклад конічні оптоволоконні ППР сенсори, оптовлоконні ППР сенсори поліровані збоку, отполововоконні сенсори поліровані скраю, багатоперіодичні оптоволоконні граткові ППР сенсори, одномодові волокна, багатомодові волокна, мікроструктурні волокна і так далі.

Пластикові оптичні волокна (ПОВ) – це такий тип оптоволокна, який зроблений із полімерних матеріалів, які проводять світло. В порівнянні із скляними оптичними волокнами, ПОВи мають декілька корисних якостей: можуть мати малі діаметри, малу ціну, хорошу гнучкість, і низький рівень затухання у видимому спектрі світла[29]. Тому останнім часом ПОВи все більше і більше привертають увагу науковців. Наприклад, були розроблені сенсори для виявлення бактерій, графенові композитні ПОВ-ППР сенсори для виявлення допаміну і флюоросцентні ПОВ-ППР сенсори.

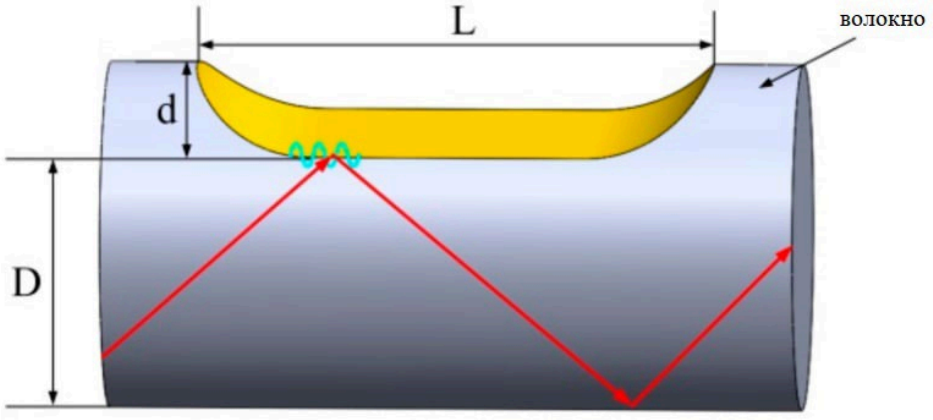

Рисунок 1.10 – Будова найпростішого оптоволоконного сенсора [29]

У оптоволоконних сенсорах чутливим елементом є певний відрізок оптоволокна, із видаленим шматком верхнього шару (див рис. 1.10). Після того, на очищений проміжок наносять шар металу (срібло, золото), наприклад, електронно-пучковим випаровуванням. Товщина шару не задається випадковим чином, а підбирається так, щоб забезпечити потрібну для дослідника кількість відбитих променів у оптоволокні. На відміну він традиційних ППР сенсорів, які використовують дискретне збуджуючу хвилю із потрібною довжиною із модулюванням кута падіння, оптоволоконні ППР сенсори використовують джерела білого світла, що призводить до виникнення великої кількості збуджуючих довжин хвиль.

Набір падаючих кутів хвиль обмежений тільки до тих кутів, які поширюються в оптоволокні. Вимірювані параметри можуть бути визначені через виміряний спектр резонансу в поширеному розподілі спектру інтенсивності.

В таких сенсорах вже немає нужди в призмі, адже метал нанесений прямо на оптоволокно, яке й певним чином виконує функцію призми і виступає хвилеводом оптичної хвилі. Також, якщо обирати багатомодове волокно, то немає фіксованого кута падіння, а лише набір падаючих кутів, яким дозволено поширюватись у волокні.

Багатомодове волокно має чисельну апертуру 0.36. Волокно підтримує поширювані кути світла від 90° до 78.5° відносно нормалі поверхні. В межах такого кутового обмеження, очікувані довжини хвилі ППР будуть лежати між 560 і 620 нм для товстого шару води, як досліджуваної речовини. Інтенсивність світла на цих довжинах хвилі, очікується, буде послаблюватись через збудження поверхневих плазмонних хвиль біля межі розділу метал/діелектрик. Оптична система, для такого оптоволоконного сенсора, повинна мати мати можливість поєднування широкого набору оптичних довжин хвиль і направлення їх в оптоволокно і для вимірювання переданої розподілу спектральної інтенсивності біля виходу оптоволокна.

Наприклад, ще у 1992 проведено подібний експеримент[30]. Його ціль була застосувати ППР сенсора для дослідження хімічних сполук. «Піддослідним» був

високофруктозний кукурудзяний сироп, розчинений деіонізованою водою. В порівняння він брав спектр вимірювання повітря. Результати були досить подібними до очікуваних теоретично, правда із зростаючою похибкою, яка зростала із реальним показником заломлення (див. рис 1.10).

Теоретична чутливість до показника заломлення в такому сенсорі складала $2.5*10^{-4}$ на довжині хвилі 500 нм і $7.5*10^{-5}$ на довжині хвилі 900 нм, враховуючи, що роздільна здатність довжин хвилі спектрографа – 0.5 нм.

Недоліки таких сенсорів: вони достатньо громіздкі і не мають великої чутливості, щоб їх можна було використовувати в пристроях «лабораторія на чіпі» (LOC).

Більш нові оптоволоконні сенсори мають набагато кращі результати. Вже у цьому році було розроблено надчутливі оптоволоконні сенсори, для виявлення присутності різних газів (див табл. 1.3)[31]

Таблиця 1.3 - Порівняння параметрів оптоволокнних сенсорів [31]

Тип оптоволоконного сенсора	Діапазон, ppm	Границя вимірювання	Чутливість, nm/ppm
На CH4	10-100	0,20	0,3
На NH3	0-500	0,154	2,15
На NH3 із використанням графену	0-1000	0,04	3
На NO2	0-100	0,8	265,8

Автор використовує в таблиці позначення ppm, що означає мольну долю. Тобто, проміжок виявлення молекул CH4 дорівнює 10-100 мольних доль, а чутливість складає 0.3 нм/ppm. В оптоволконного сенсора для NH3 проміжок виявлення 0-500 ppm – тобто проміжок набагато ширший, що означає момнтальне виявлення появи газу, і чутливість 2.15 пм/ppm. В роботі, яку запропонував вчений, він розробив сенсор NO2 із межами виявлення 0-100 ppm і в 1000 раз більшою чутливістю ніж попередні – 265.8 нм/ppm. Він також навів похибки вимірювань, які складають десятитисячні долі для показника

відбивання (див рис. 1.7) Це говорить про те, що розробки ведуться і чутливість таких сенсорів можна підвищувати за використання нових технологій.

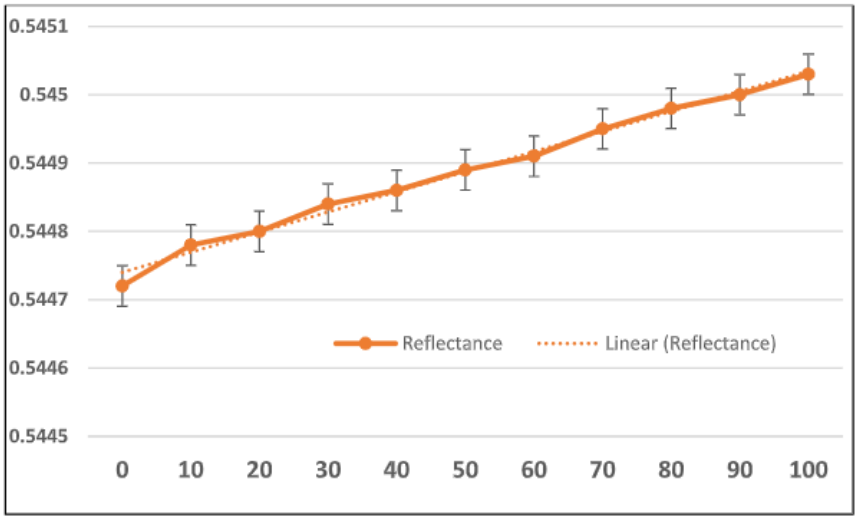

Рисунок 1.11 Графік похибок для датчика NO2 [31]

В практичному застосуванні одноканальні оптоволокконні сенсори мають ще один недолік. На вимірювані результати впливають зовнішні чинники, тому буває важко отримати точні дані. Як вирішення цієї проблеми запропоновано багатоканальні оптоволоконні ППР сенсори. Такі сенсори мають «канали порівняння» і кінцевий результат можна отримати, порівнявши і підсумувавши певним чином результати усіх каналів.

Багатоканальні оптоволокнні ППР сенсори зазвичай використовують принцип розділенні і складанні довжини хвилі[32]. Багато чутливих площин повинні бути сконструйовані на одному чутливому волокні і резонансні смуги багатьох чутливих площин повинні бути розділені в ефективному порядку для спектрометра світлового джерела. Це дозволить показати багато виявлених ППР прогалин у резонансному спектрі. Фактори, які потрібно підлаштовувати для робочої смуги волокна зазвичай включають: показник заломлення оптоволокна, тип і товщина чутливого шару металу, кут падіння для ППР і т.д. Тому важливими задачами для виготовлення багатоканального оптоволоконного ППР сенсора є обрання типу волокна, налаштування параметрів чутливого шару металу і контроль геометрії оптоволокна.

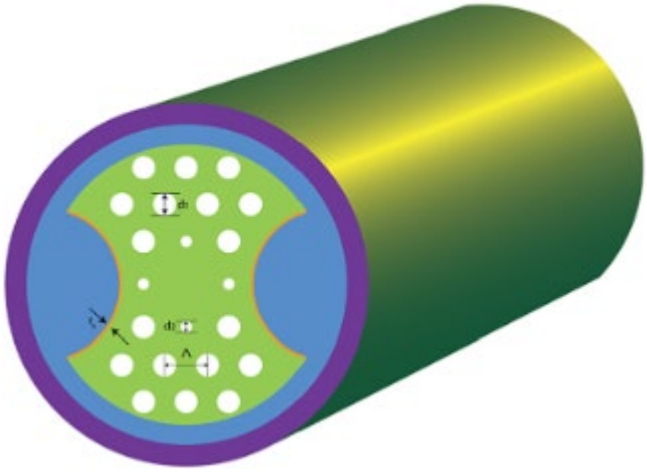

Рисунок 1.12 – Одна із можливих реалізацій багатоканального оптоволокнного ППР сенсора [33]

Планарні хвилеводні ППР сенсори дають можливість створювати компактні монолітні девайси, які можуть бути приєднані до оптовлокна для віддаленого керування. Проте дальність керування такими пристроями мала і цільовий проміжок показника заломлення повинен бути точно встановлений за допомогою проміжних шарів. Також, з'єднання планарних хвилеводів до оптоволокна є дороговартісною річчю і допускає існування значних похибок.

Тому було створено біконічні оптоволокна, в яких певна область є звуженою. В таких волокнах більшість оптичних поля є зовнішньою відносно волокна. У них використовується два принципи34: доступ до поширюваного оптичного поля і залежність модального ефективного індексу від радіусу звуження. Зміни у модальному ефективному індексі призводять до того, що відповідна умова варіюється вздовж звуження. В регіоні поблизу звуження діаметр настільки маленький, що хвилеводний ефект може бути знехтуваний.

В районі звуження оптоволокна наносять срібло, або золото. Адгезія срібла до силікону, з якого вироблять часто оптоволокно є слабкою, тому шар срібла швидко деградує у вологому середовищі. Через це перед срібло наносять тонкий шар (нанометри) хрому.

Такий пристрій не вимагає складних процедур для виготовлення і точних параметрів, як цього вимагають планарні одномодові оптоволокна. Перевага

саме такого пристрою полягає у можливості створення дуже чутливого пристрою. В залежності від типу покриття оптоволокна та способу звуження, створюють сенсори із чутливістю в 2100-15000 нм/RIU. А у випадку із використанням принципу локалізованих поверхневих плазмонів чутливість може становити і 51 нм/RIU. Роздільна здатність, бачимо, може досягати $3.2*10^{-5}$ RIU^{-1}

Важливою є стабільність вимірюваних даних із часом, адже вона відображає практичність будь-якого сенсора. Наприклад, виміряно дані біконічним сенсором, а саме кількість солі у морській воді. Він проводив експеримент протягом 40 хвилин і «знімав» дані кожних 5 хвилин. Було обраховано, що стандартне відхилення становило 0.53644 нм. Тобто біконічний оптоволоконний сенсор має хорошу стабільність.

1.4 **Застосування ППР сенсорів**

Біомедична сфера застосування

Наприклад, одним із найважливіших аспектів фармакокінетичних досліджень є спроба досягти найкращого способу транспорту ліків у циркуляцію в організмі, бо вважається, що ліки абсорбуються тільки коли вони входять у капіляри [35]. Але разом з тим абсорпція ліків також залежить від багатьох фізіохімічних факторів. Тому характеристики проникнення ліків в біомембрани зазвичай визначаються ППР біосенсорами, які іммобілізують ліпосоми або фрагменти клітинних мембран до поверхні сенсора.

При моніторингу взаємодія між деякими ліками і іммобілізованими ліпосомами вона порівнюється із пропорцією, абсорбованою людським тілом, а потім ліпосоми напряму приєднуються до поверхні ППР біосенсора.

Великі очікування також покладені на біосенсори на основі ППР для виявлення захворювання на рак [36]. Такий спосіб зазвичай називають «рідинною біопсією». В цьому випадку є високі вимоги до сенсора, адже він має бути дуже чутливим через велику кількість «шумних» схожих білків і протеїнів у нашому тілі. ППР сенсори можуть реагувати тільки на потрібний маркер і

відтак не отримати хибний результат, який підтвердить захворювання. Така біопсія, на відміну від звичайної біопсії, може виявляти різні біомаркери зразка водночас. Вже існують деякі затверджені біосенсори і аналітичні процедури, які дозволяють це робити. Через виявлення різних варіантів протеїну, можна визначити тип раку, або іншої навіть хвороби.

Очікується, що ППР займуть позиції попередніх способів діагностування раку. Звичайні клінічні методи тестування мають різні недоліки. Стандартний процес діагностики раку полягає у тканинній біопсії. Цей метод забирає спеціальними голками або хірургічним шляхом конкретні тканини з тіла людини для спостереження за структурою та особливостями інвазивних пухлинних уражень в зразках. Однак, деякі дослідження показують, що не всі клітини пухлини можуть бути зібрані через їх положення, і у деяких випадках сам тест навіть може збільшувати можливість метастатичних уражень. Більш того, операція є довготривалою та коштовною. Тому лікарі в такому разі тільки будуть затримувати лікування та прогнозування хвороби. Але якщо ми застосуємо ППР у клінічній практиці, цю ситуацію можна змінити. По-перше, ми можемо отримати результат ППР за дуже короткий час, а, по-друге, витрати будуть менші завдяки повторному використанню чіпів детектора. Ще більш важливо, пацієнтам не потрібно проходити операції для тканинної біопсії.

Моніторинг стану їжі

ППР сенсори використовують для моніторингу стану їжі. Наприклад, цим сенсором виявляють наявність ентеротоксин стафілококу В[37], звісно, для того, аби дослідити їжу на предмет наявності самого стафілококу, який виробляє даний токсин. Цей токсин є почасти збудником гастроентериту, який супроводжується рвотою і діареєю. Найчастіше його можна прийняти при споживанні забрудненої їжі, яка зберігалась в неналежних умовах. За допомогою ППР сенсорів можна виявляти цей токсин і таким чином слідкувати, чи партія продуктів зберігається за належних умов і цим попереджувати захворювання.

Вимірювання фізичних параметрів стану середовища

На основі ППР також створюють сенсори для моніторингу стану середовища. Наприклад, засновуючись на термооптичному ефекті, створено високоточний температурний сенсор [38]**.** Їхня перевага полягає у маленькому розмірі, високій чутливості і електромагнітним імунітетом, що на сьогодні є дуже важливим. Запропонований сенсор, складається з багатошарових композитних матеріалів Ag/TiO2. Щоправда, температурна чутливість, як було заявлено «може бути покращена зміною резонансної довжини хвилі або ППР до довшої довжини хвилі, якщо гнучко відрегулювати дисперсійний коефіцієнт гіперболічних матеріалів Ag/TiO2. Однаково, температурна чутливість таких зразків сягає 16.26 нм/$^{\circ}$C, що є дуже хорошим показником».

Хімічна сфера застосування

Більшість хімічних ППР сенсорів засновані на вимірювані через ППР змін, які відбуваються внаслідок адсорпції, або хімічної реакції досліджуваної речовини з чутливим «посередником», що впливає на його оптичні властивості. В основному застосування цього принципу лежить у зміні коефіцієнту заломлення чутливого шару, легованого адсорпцією молекул досліджуваної речовини. Досліджується концентрація парів гідрокарбонатів, альдегідів і алкоголів адсорпцією і поліетиленові глікольні шари, досліджуються пари хлорованих гідрокарбонів абсорпцією у поліфлуороалкилсислоксан, досліджуються пари тетрахлоритену адсорпцією в полідиметилсилоксановий шар і виявляються пари ароматичних гідрокарбонів їхнією адсорпцією в тефлонові шари.

Прямий оптичний моніторинг в реальному часі імунно-зв'язувальних реакцій з використанням резонансу плазм поверхні (ППР) в мікрооптичній конфігурації для аналізу якості води був також успішно продемонстрований вченими [39].

Цей метод не потребує маркування та малого попереднього оброблення зразків, тому є швидким і простим. Це дозволяє використовувати його у системах датчиків. Технологія планарних оптичних хвильоводів має потенціал для створення компактних монолітних багатосенсорних пристроїв, які можуть бути підключені до інструментів за допомогою оптичних волокон. Недавно було повідомлено про пряме вимірювання стандартних розчинів пестицидів у дистильованій та крановій воді з використанням трансдюсерів решіткового зв'язувача та методів ППР, що свідчить про можливість використання датчиків на основі ППР для прямого та реального моніторингу забруднення води пестицидами. Ця технологія має потенціал для використання в різних датчикових застосуваннях, включаючи медичну діагностику та моніторинг навколишнього середовища.

Також ППР сенсори використовують для аналізу газів [40]. Волоконно-оптичний трансдюсер ППР також може бути успішно використаний для швидкого та зворотного виявлення парів органічних розчинників за кімнатної температури. Для досягнення цієї мети на поверхню трансдюсера наносять дуже тонкий та рівномірний шар певного полімеру. При поглинанні парів розчинника полімер змінює свій плівковий стан, що дозволяє здійснити виявлення парів розчинника.

Сучасні тонкоплівкові сенсори газу на основі ППР можуть мати чутливість в діапазоні 30-500 $^{\circ}/\mathrm{RIU}$ [41][42]. Цей спектр є дуже широким, оскільки проектуються нові сенсори із використанням графену, чорного фосфору, наночастинок, чутливість яких може складати в діапазоні 300-500 $^{\circ}/\mathrm{RIU}$ [43]. Більш поширені сенсори мають чутливості 30-70 $^{\circ}/\mathrm{RIU}$.

Висновки по розділу 1

Було розглянуто аналітичні сенсори, і серед них визначено переваги, недоліки та необхідність у розробці ППР сенсорів. Серед переваг виділяють високу чутливість, простоту конструкцій сенсорних елементів, стабільність та точність. Хоча на даний момент активно розробляються і досліджуються нові сенсорні елементи, не до кінця встановлено залежність між конструктивними та вихідними параметрами сенсорного елемента. Тому метою даної роботи є визначення параметрів сенсорних елементів на основі поверхневого плазмонного резонансу залежно від їх конструктивних складових.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались наступні завдання:

- встановити залежності параметрів сенсорного елемента від товщини чутливої плівки (Au);

- проаналізувати вплив додавання захисних шарів діелектрика (SiO_2 і TiO_2) за їх різних товщин;

- знайти робочий спектральний діапазон електромагнітного випромінювання сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА МОДЕЛЮВАННЯ

2.1 Формули розрахунку коефіцієнта відбивання для сенсорної структури

Для моделювання тонкоплівкого сенсора на основі поверхнево-плазмонного резонансу, необхідно розглянути формули Френеля, які є рішеннями формул Максвелла для електромагнітних хвиль.

Формули Френеля використовують для розрахунку відсотку енергії, в хвилях які відбиваються і заломлюються внаслідок падіння електромагнітної хвилі на поверхню.

Загалом, хвиля має дві складові: електричне поле і магнітне. Електричне поле поширюваної електромагнітної хвилі є паралельним до поверхні, а електричне є перпендикулярним до неї. Френель, окрім того що довів, що світло може мати природу хвилі, також зрозумів, що для двох екстремумів електромагнітної хвилі, передана та відбита енергія залежать від кута падіння та показників заломлення двох середовищ. Це стосується непровідного середовища.

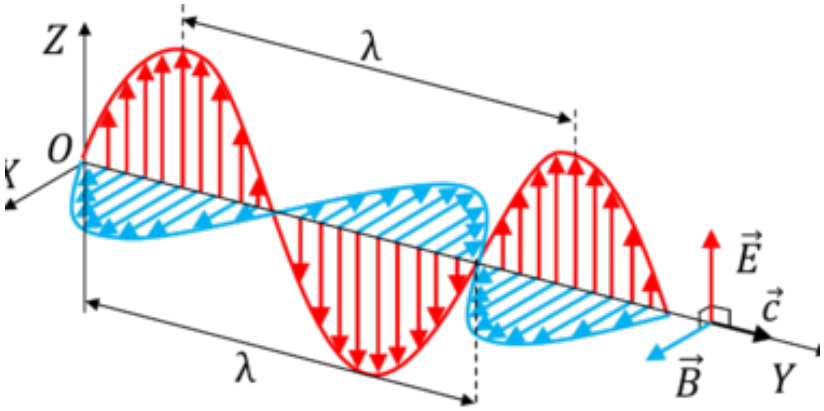

Рисунок 2.1 – Електрична (червоний) і магнітна (блакитний колір) складові електромагнітної хвилі [44]

У провідному середовищі також існує деяка взаємодія між вільними електронами провідника і магнітним полем електромагнітної хвилі [45]. Коли електромагнітна хвиля взаємодіє із матеріалом, електрони починають коливатись від магнітного поля світлової хвилі, набуваючи таку ж саму частоту як у цього поля і внаслідок чого, електромагнітна хвиля відбивається. Відомо, що провідники мають певний опір при руху електронів, тому матеріал поглинає

частину енергії. Рівняння Френеля для провідників (які найчастіше є непрозорими) зазвичай також включають і діелектрик (наприклад, повітря), оскільки взаємодія не відбудеться між двома непрозорими матеріалами[46]. Хвиля електромагнітного випромінювання має паралельну і перпендикулярну компоненту, яку називають s-поляризованою, і p-поляризованою відповідно.

Запишемо формули Френеля:

$$r_s = \frac{n_1 cos\theta_i - n_2 cos\theta_t}{n_1 cos\theta_i + n_2 cos\theta_t} \tag{2.1}$$

$$t_s = \frac{2n_1 cos\theta_i}{n_1 cos\theta_i + n_2 cos\theta_t} \tag{2.2}$$

$$r_p = \frac{n_2 cos\theta_i - n_1 cos\theta_t}{n_1 cos\theta_t + n_2 cos\theta_i} \tag{2.3}$$

$$t_p = \frac{2n_1 cos\theta_i}{n_1 cos\theta_t + n_2 cos\theta_i}, \tag{2.4}$$

де r – коефіцієнт відбитої хвилі;

t – коефіцієнт заломлення хвилі;

n_1 і n_2 – коефіцієнти заломлення для відбиваючого і поглинаючого матеріалів відповідно;

$cos\theta_i$ і $cos\theta_t$ – косинуси кутів відбитого і заломленого променів електромагнітної хвилі;

індекс s- та p- означає p- і s- поляризовану складові хвилі;

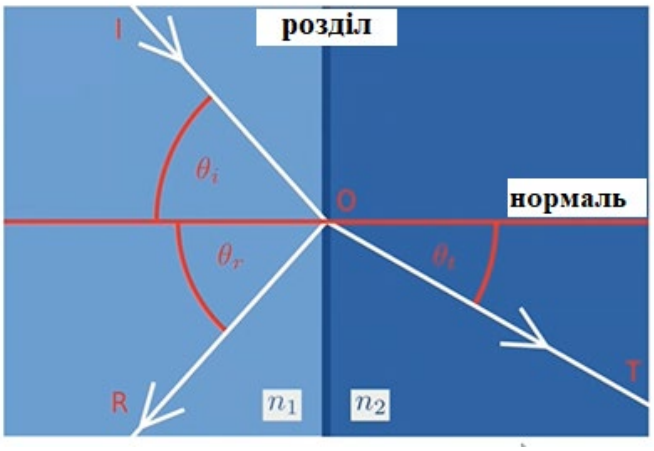

Рисунок 2.2 – Поведінка електромагнітної хвилі на розподілі двох середовищ [47]

За умови, що електромагнітна хвиля падатиме на поверхню сенсорного елемента під кутом Брюстера складова r_p буде рівна нулю, тобто буде існувати лише паралельна складова відбивання. Разом з тим під певним кутом може виникнути повне внутрішнє відбивання, за якого складова r_p буде рівна 1, тобто досягне максимального значення.

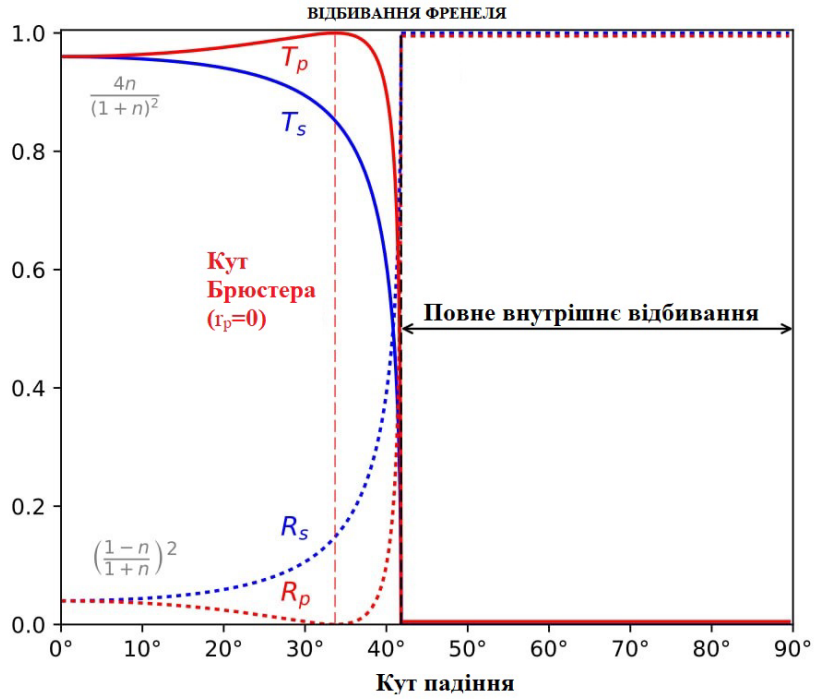

Рисунок 2.3 – Поведінка складових електромагнітної хвилі при куті Брюстера і за умови повного внутрішнього відбивання [48]

В плівкових ППР сенсорах активними є тільки ТМ поляризовані хвилі, тому розглядаються формули Френеля лише для р-поляризованої хвилі[49]. Зазвичай, на практиці в ППР сенсориці використовують багатошарові структури, оскільки це дозволяє створити структури, із заданими характеристики для окремих аналітів. Більшою кількістю шарів можна збільшити також чутливість структури.

Окремий шар структури має функціональне застосування. Наприклад, чутливий шар на якому збуджуються поляритони; адгезійний шар, який покращує з’єднання окремих компонентів багатошарової структури між собою.

Отже потрібно використовувати формули Френеля для обрахунку багатошарових структур з кількістю шарів більше трьох.

Існують готові математичні методи, за допомогою яких можна отримати формули для багатошарових структур. Один із таких методів – метод матриці перенесення. Цей метод походить із зв'язку між електричним вектором *E* та магнітним вектором *H*. Їх амплтіуди пов'язані із наступною формулою:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_N \\ H_N \end{bmatrix} \tag{2.5}$$

де N – це кількість шарів у сенсорній структурі;

$\begin{bmatrix} M \end{bmatrix}$ – характеристична матриця багатошарової структури, яка визначається наступним чином:

$$\begin{bmatrix} M \end{bmatrix} = \prod_{k=1}^{N-1} \mathrm{M_k} = \begin{bmatrix} \mathrm{M_{11}} & \mathrm{M_{12}} \\ \mathrm{M_{21}} & \mathrm{M_{22}} \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

В свою чергу $\mathrm{M_k}$ представляють так:

$$M_k = \begin{bmatrix} \cos\beta_k & (-i\sin\beta_k)/q_k \\ -iq_k\sin\beta_k & \cos\beta_k \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

де β_k – це стала поширення хвилі в кожному шарі;

q_k – оптичний адміттанс.

В свою чергу β_k і q_k знаходять як:

$$\beta_k = \frac{2d_k\pi}{\lambda}(\varepsilon_k - n_1^2\sin^2\theta)^{1/2} \tag{2.8}$$

$$q_k = \frac{(\varepsilon_k - n_1^2\sin^2\theta)^{1/2}}{\varepsilon_k}, \tag{2.9}$$

де d_k – товщина кожного прошарку;

ε_k – діелектрична стала кожного шару;

n_1 – показник заломлення призми.

Отож, аби виразити відбивання для багатошарової структури потрібно розрахувати параметр відбивання R. Скористуємось врешті методом перенесення матриці:

$$R = \left| r_P \right|^2 = \left| \frac{(M_{11} + M_{12} q_N) \times q_1 - (M_{21} + M_{22} q_N)}{(M_{11} + M_{12} q_N) \times q_1 + (M_{21} + M_{22} q_N)} \right|^2 \qquad (2.10)$$

Нехай ми маємо чотиришарову сенсорну структуру. В такому разі, потрібно буде скористатись формулою 2.6 щоб обрахувати характеристичну матрицю багатошарової структури M. Для цього попередньо потрібно буде обрахувати q_k і β_k за формулами 2.8 і 2.9 для кожного шару і скласти для нього відповідну матрицю. Після перемножування чотирьох матриць за 2.6, ми отримаємо нову матрицю M, розміром 2×2, яку можна вже буде використовувати для подальшою роботи. Далі можна буде використати формулу 2.10, підставивши відповідні елементи матриці M і параметри q_k у неї. Рівняння для чотиришарової структури виглядатиме ось так:

$$R = | r_P |^2 = \left| \frac{(M_{11} + M_{12} q_4) \times q_1 - (M_{21} + M_{22} q_4)}{(M_{11} + M_{12} q_4) \times q_1 + (M_{21} + M_{22} q_4)} \right|^2$$

Таким чином можна обрахувати відбивання багатошарової структури для будь-якої кількості шарів. Різниця лише буде в кількості матриць, які братимуть участь в перемножуванні. Вочевидь, чим більша кількість цих шарів, тим більшою може бути похибка при моделюванні.

Запропоновано конструкцію ППР сенсора зі змінним сенсорним елементом, який кріпиться до основи призми, як було зображено на рис 2.4.

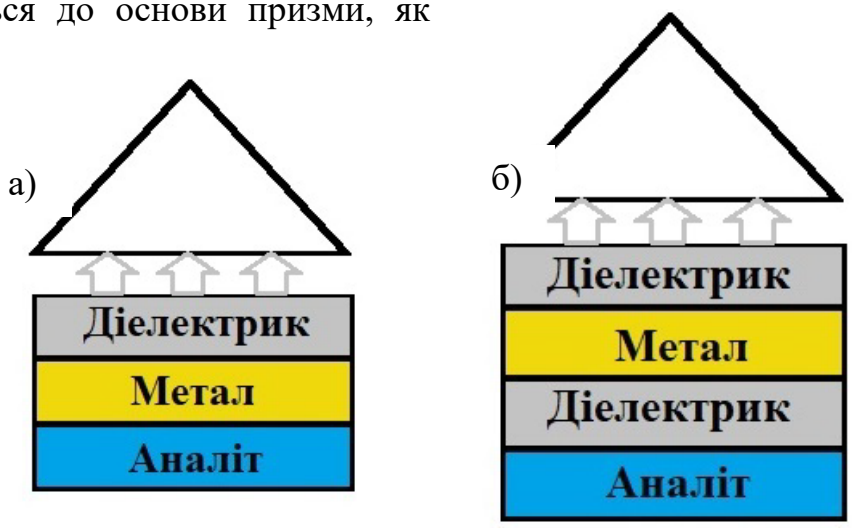

Рисунок 2.4 – Конструкція сенсорного елемента, прикріпленого до трикутної призми і з шаром аналіту а)двошарового, б)тришарового

Шар діелектрика, що кріпиться на призму, покращує адгезію багатошарової структури до неї. В якості чутливого шару використовується нанорозмірний шар металу. У випадку тришарової структури додано ще один шар діелектрика, який контактує з аналітом і виконує захисну функцію для чутливого шару[50].

2.2 Опис параметрів сенсорного елемента

Для оцінки якості сенсора на основі поверхневого плазмонного резонансу використовують наступні параметри: чутливість, добротність, ширина на рівні половини висоти, точність, лінійність.

Перша характеристика – це чутливість. Чутливість можна описати як відношення зміни кута резонансу для структури при зміни показника заломлення аналіту (досліджуваної речовини):

$$S = \frac{\Delta\theta_{res}}{\Delta n_a}, \tag{2.11}$$

де $\Delta\theta$ - зміна кута резонансу;

Δn_a - зміна показника заломлення аналіту.

Звісно, якщо отримування результатів в датчику ППР буде проводитись за іншими методами, потрібно буде використовувати інші параметри для оцінки чутливості, наприклад, часто оцінюють за зміною довжини хвилі замість зміни кута.

По-друге, сенсор характеризує добротність. Вона описується відношенням чутливості до ширини на половині від максимуму:

$$FOM = \frac{S}{FWHM}, \tag{2.12}$$

де FWHM – повна ширина на половині від максимуму. Зміна даного параметру також тісно пов’язана із точністю, яку прийнято позначати як D.A. (*англ. detection accuracy*) :

$$D.A. = \frac{\Delta\theta_{res}}{FWHM} \tag{2.13}$$

Чим більш різкою є крива ППР (і відповідно чим FWHM є меншою), тим вищою є точність сенсора[51].

Важливою характеристикою сенсорів є лінійність. Лінійність – це величина максимального відхилення виміряної величини від прямої, яка проходить через точки даних на графіку. Чим більш лінійним є сенсор, тим легше його калібрувати і тим сильніше можна мінімізувати невизначеності в масштабуванні результатів.

Висновки по розділу 2

Розглянуто формули Френеля, за допомогою яких можна розрахувати процеси відбивання електромагнітної хвилі на межі розподілу двох матеріалів із різними показниками заломлення. Використовуючи метод перенесення матриць знімається обмеження на кількість шарів, що дозволяє обраховувати багатошарові структури. Описана методика визначення параметрів сенсорного елемента, що дозволяє провести його якісну оцінку.

РОЗДІЛ 3. СЕНСОРНИЙ ЕЛЕМЕНТ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШАРІВ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

Моделювання проводиться для конструкції сенсорного елементу, наведеної у розділі 2.1. В якості тонкої металічної компоненти обрано золото, що обумовлено його оптичними властивостями. А матеріалом діелектричного прошарку виступає діоксид кремнію, що обумовлено його конструктивно технологічними особливостями.

Товщина шару золота варіювалася від 40 до 60 нм. Товщина адгезійного шару діоксиду кремнію не враховувалась, оскільки він створює незначний вплив на оптичні параметри сенсорного елемента. Товщина захисного шару діоксиду кремнію змінювалась від 20 до 90 нм. Довжина хвилі електромагнітного випромінювання змінювалась від 400 до 1000 нм.

У якості вхідних даних моделювання було використано оптичні коефіцієнти матеріалів, такі як коефіцієнт заломлення: 0,19 для Au; 1,6 для SiO_2; коефіцієнт поглинання для Au рівний 3,4, а для діоксиду кремнію рівний 0.

Для моделювання використовувалося програмне забезпечення Winspall (Resonant Technologies GmbH) [52].Воно було апробоване та підтверджене експериментально в лабораторії Інститута Макса Планка (MPI, Фрамерсгайм, Німеччина).

3.1 Аналіз впливу товщини шару золота на параметри сенсорного елемента

В результаті моделювання було отримано залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння R(θ) для різних товщин шарів золота, та захисного шару діоксиду кремнію. На основі цих даних було розраховано параметри сенсорного елемента.

В першому випадку було проведено моделювання сенсорного елементу з структурою Au/SiO2. Оскільки золото найкраще проявляє свої оптичні властивості в червоному спектрі довжини хвилі[53], тому для моделювання було використано електромагнітне випромінювання довжиною хвилі 630 нм.

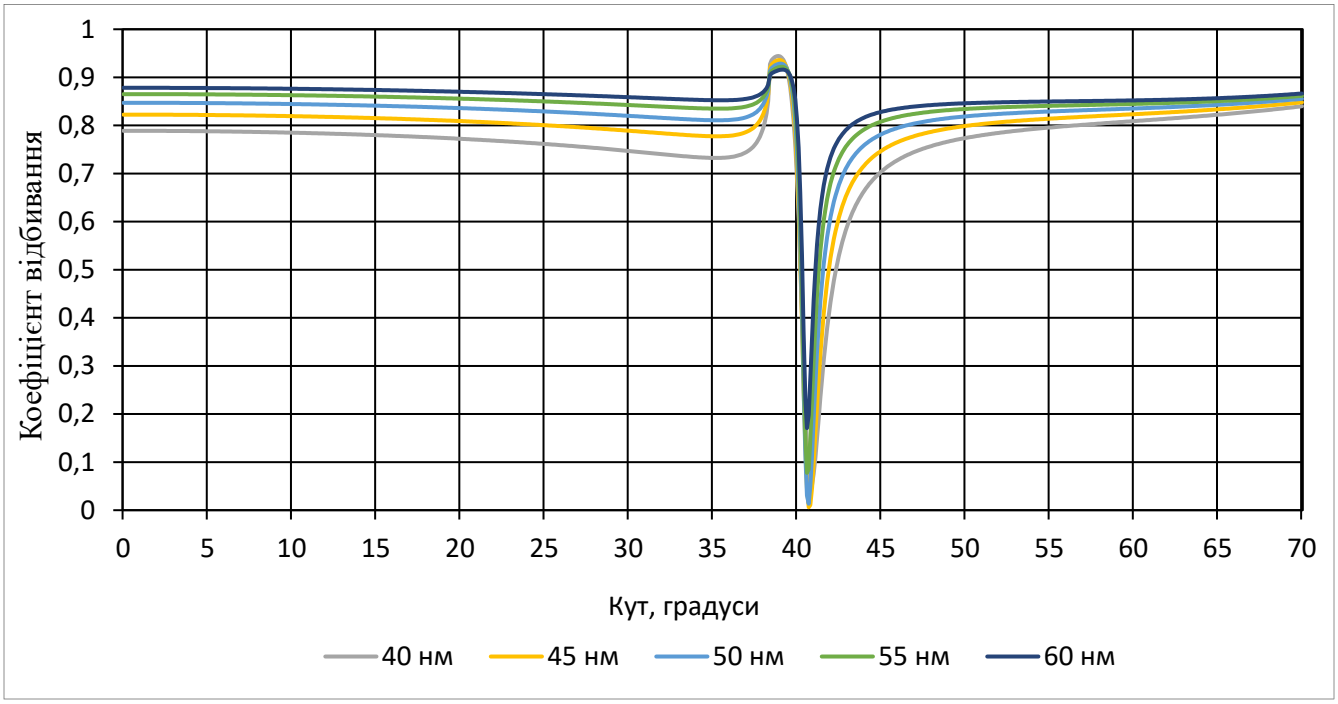

Рисунок 3.1 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітного випромінювання для різних товщин шару золота

Найнижче значення коефіцієнта відбивання було отримано для структури із товщиною плівки золота 45 нм.

Мінімальні значення коефіцієнта відбивання для різних товщин металевого шару наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Залежність мінімального коефіцієнта заломлення від товщини металевого шару

Товщина, нм	40	45	50	55	60
R_{min}, RIU	0,04992	0,00616889	0,0134351	0,0776505	0,1707090

3.2 Визначення робочого діапазону сенсорного елемента на основі діоксиду кремнію

Для даної конфігурації сенсорного елемента було проведено моделювання при різних довжинах хвиль електромагнітного випромінювання від 400 нм до 1000 нм.

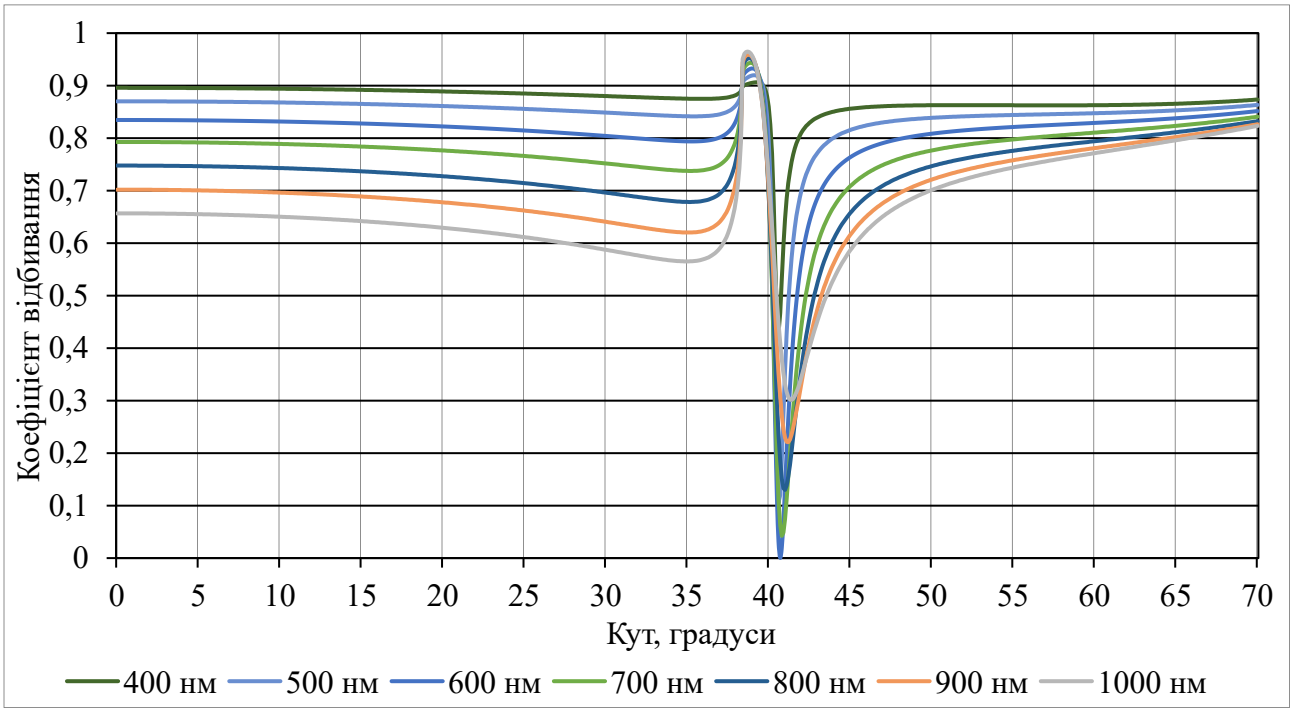

Рисунок 3.2 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітного випромінювання для різних довжин його хвиль

Таблиця 3.2 – Зміна мінімального показника відбивання для різних довжин хвиль

λ, нм	400	500	600	700	800	900	1000
R_{min}, RIU	0,427578	0,105195	0,000417	0,042374	0,129814	0,220755	0,301249

Встановлено, що мінімальні значення коефіцієнта відбивання знаходяться в діапазоні 600-700 нм, що відповідає червоному спектру світла.

За результатами спектрального дослідження були розраховані параметри сенсорного елемента для довжини хвилі електромагнітного випромінювання 600 нм:

Таблиця 3.3 – Параметри сенсорного елемента за товщини шару золота 45 нм

h,нм	θ_{res} °	R_{min}, RIU	R_{max}, RIU	FOM	FWHM, °	S, °/RIU
45	40,7	0,00616889	0,998897	41,4516129	1,55	64,25

3.3 Аналіз впливу товщини захисного шару діоксиду кремнію на параметри сенсорного елемента

В другому випадку було проведено моделювання сенсорного елементу з структурою SiO2/Au/SiO2. На рисунку 3.3 представлені залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння для різних значеннь товщини шару діоксиду кремнію, довжина хвилі електромагнітного випромінювання 600 нм.

Аналіз кривих зображених на рисунку показує, що зі збільшенням товщини діелектричного шару збільшується кут виникнення ефекту ППР; збільшується FWHM, а отже зменшується добротність. При значенні товщини діоксиду кремнію більше ніж 90 нм мінімальне значення коефіцієнту відбивання починає збільшуватись. Для кожного випадку товщини діоксиду кремнію розраховано параметри сенсорного елементу, дані яких наведені у таб. 3.4.

При збільшенні товщини захисного шару діоксиду кремнію:

- Кут виникнення ППР збільшується;
- При товщинах шару діоксиду кремнію до 90 нм мінімальне значення коефіцієнта відбивання близьке до 0;
- Добротність зменшується;
- Збільшується FWHM і, відповідно, зменшується точність;
- Найбільше значення чутливості було отримано при значенні товщини 40 нм;

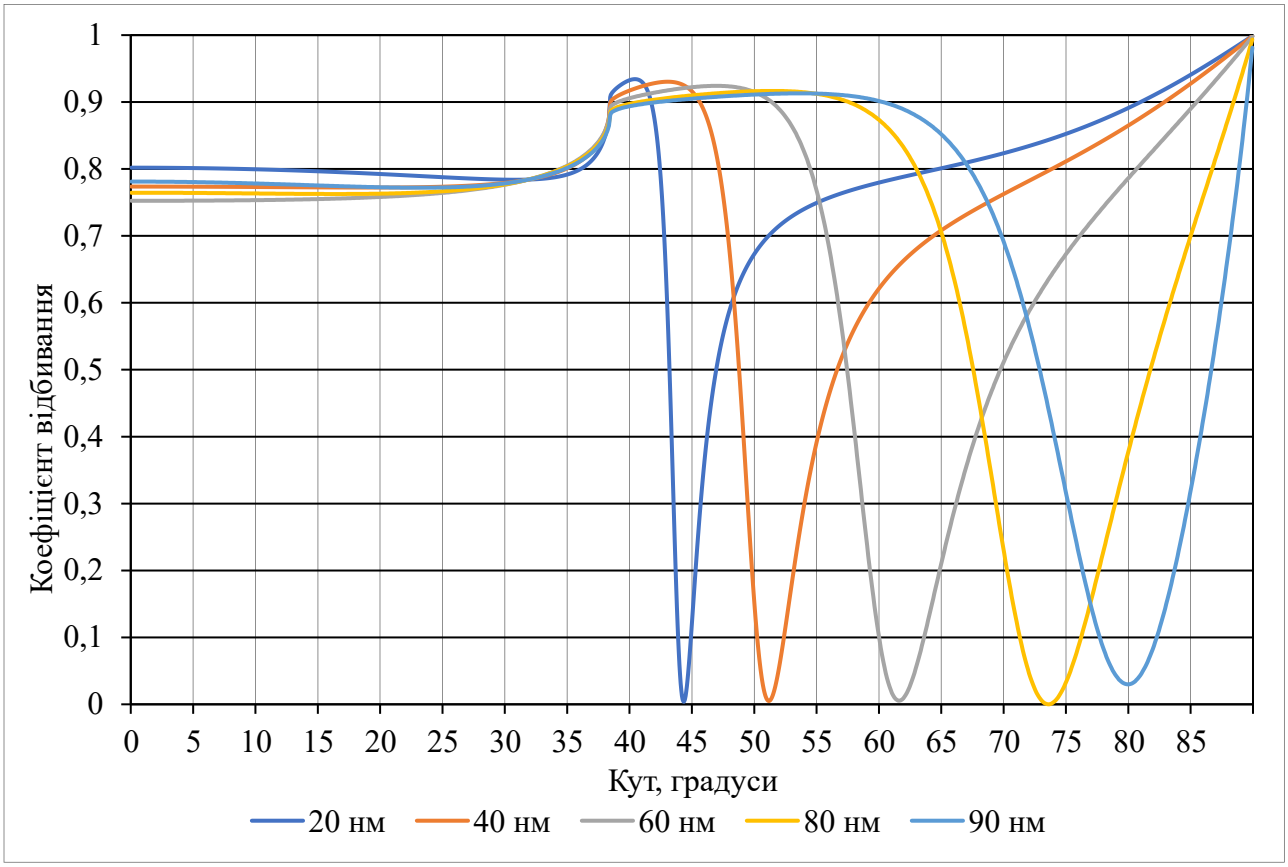

Рисунок 3.3 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі для різних товщин захисного шару SiO_2

Не зважаючи на погіршення деяких параметрів сенсорного елементу, такий шар необхідний для збільшення довговічності сенсорного елемента, оскільки він захищає металеву плівку від аналіту.

Таблиця 3.4 – Параметри сенсорного елемента із використанням діоксиду кремнію

h, нм	20	40	60	80	90
θ_{res} °	44,30	51,10	61,60	73,50	79,9
R_{min}, RIU	0,00383107	0,00507845	0,00545932	0,000059797	0,02983410
FOM	17,922078	9,2948718	5,6557377	3,79432624	1,155303
FWHM, °	3,85	7,80	12,20	14,10	13,20
S, °/RIU	69,00	72,50	69,00	53,50	15,25

Висновки по розділу 3

З отриманих даних видно, що захисний шар діелектрика впливає на вихідні параметри сенсорного елемента. При збільшенні його товщини від 20 нм до 90 нм чутливість сенсора зменшилась від $48-115\ ^{\circ}/\text{RIU}$ до $15{,}25\ ^{\circ}/\text{RIU}$; кут резонансу збільшився від 44,3 градусів до 78; FWHM збільшилась від 3,85 до 13,20; добротність сенсорного елементу зменшилась від 17,92 до 1,15 RIU^{-1}.

За товщини захисного шару SiO2 40 нм спостерігається зростання чутливості до $72{,}5\ ^{\circ}/\text{RIU}$. Сучасні багатошарові ППР сенсори газу на основі Au мають чутливість в діапазоні $30-70\ ^{\circ}/\text{RIU}$ і добротність в діапазоні 5-250 RIU^{-1} [54], хоча такі сенсори як сенсори на основі графену мають чутливість навіть 220 $^{\circ}/\text{RIU}$, а можуть сягати і до 500 $^{\circ}/\text{RIU}$. Сенсорний елемент із SiO_2 із товщиною 40 нм по чутливості входить у діапазон чутливостей для сучасних поширених сенсорів, хоча його добротність надто низька в порівнянні із іншими. Це означає, що такий сенсор може використовуватись для виявлення газів, проте потребує подальшого вдосконалення для промислового використання.

РОЗДІЛ 4. СЕНСОРНИЙ ЕЛЕМЕНТ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШАРІВ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Моделювання проводиться для конструкції сенсорного елементу, наведеної у розділі 2.2 В якості тонкої металічної компоненти обрано золото, що обумовлено його оптичними властивостями. А матеріалом діелектричного прошарку виступає діоксид титану, що обумовлено його конструктивно технологічними особливостями.

Товщина шару золота варіювалася від 30 до 50 нм. Товщина адгезійного шару діоксиду титану не враховувалась, оскільки він створює незначний вплив на оптичні параметри сенсорного елемента. Товщина захисного шару діоксиду титану змінювалась від 1 до 30 нм. Довжина хвилі електромагнітного випромінювання змінювалась від 500 до 800 нм.

У якості вхідних даних моделювання було використано оптичні коефіцієнти матеріалів, такі як коефіцієнт заломлення: 0,19 для Au; 2,61 для TiO_2; коефіцієнт поглинання для Au рівний 3,4, а для діоксиду титану рівний 0.

Для моделювання використовувалося програмне забезпечення Winspall (Resonant Technologies GmbH).

4.1 Аналіз впливу товщини золота на параметри сенсорного елемента

Проведено моделювання сенсорного елемента із адгезійним шаром TiO_2. Залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння для різних товщин металевого шару наведено на рис. 4.1.

Найменші показники коефіцієнта заломлення були отримані при товщині металевого шару 50 нм. Це також продемонстровано в таб. 4.1.

Таблиця 4.1 – Зміна мінімального показника відбивання для різних товщин шару металу

h, нм	40	45	50	55	60
R_{min}, RIU	0,0870674	0,017852	0,012937	0,068378	0,166771

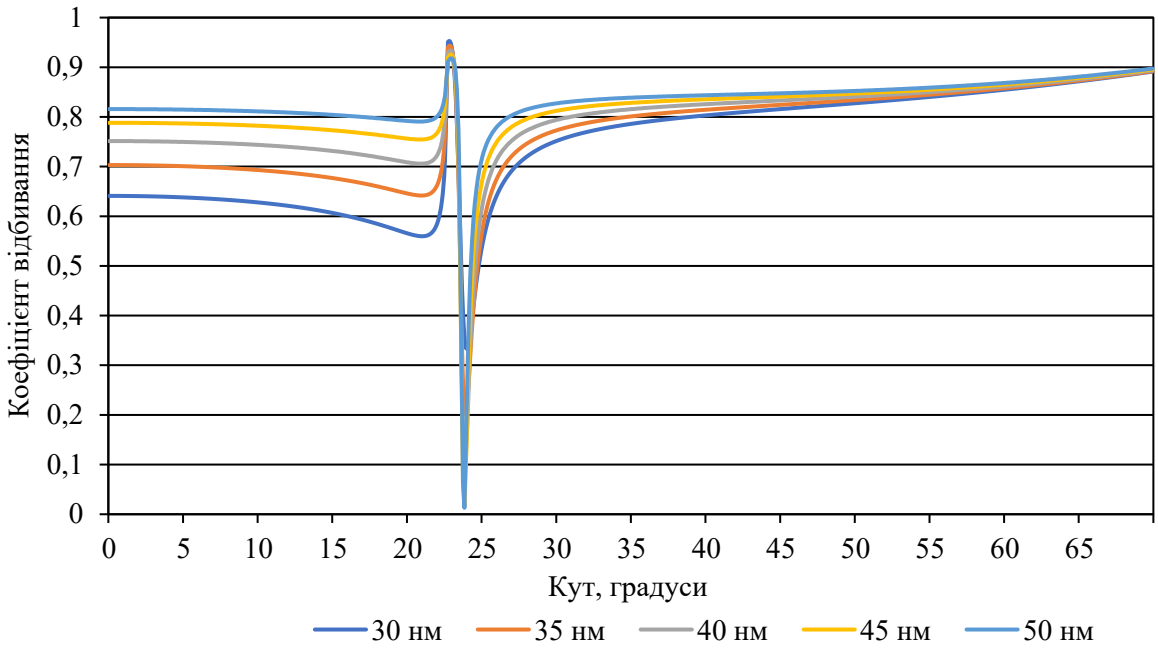

Рисунок 4.1 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі для різних товщин шару золота

Розраховано також параметри цієї сенсорної структури:

Таблиця 4.2 – Параметри сенсорного елемента для товщини золота 50 нм

h,нм	θ_{res}	R_{min}	R_{max}	FOM	FWHM	S
50	23,80	0,0129365	0,999388	44,6153846	0,65	29,00

4.2 Визначення робочого діапазону сенсорного елемента на основі діоксиду титану

Для даної конфігурації сенсорного елемента було проведено моделювання для різних довжин хвиль електромагнітного випромінювання від 500 нм до 800 нм.

Діапазон роботи залишився на рівні 600-700 нм, хоча тепер пік припадає саме на 700. Це означає невелике зміщення в сторону інфрачервоного спектра. Це також видно на таблиці 4.3.

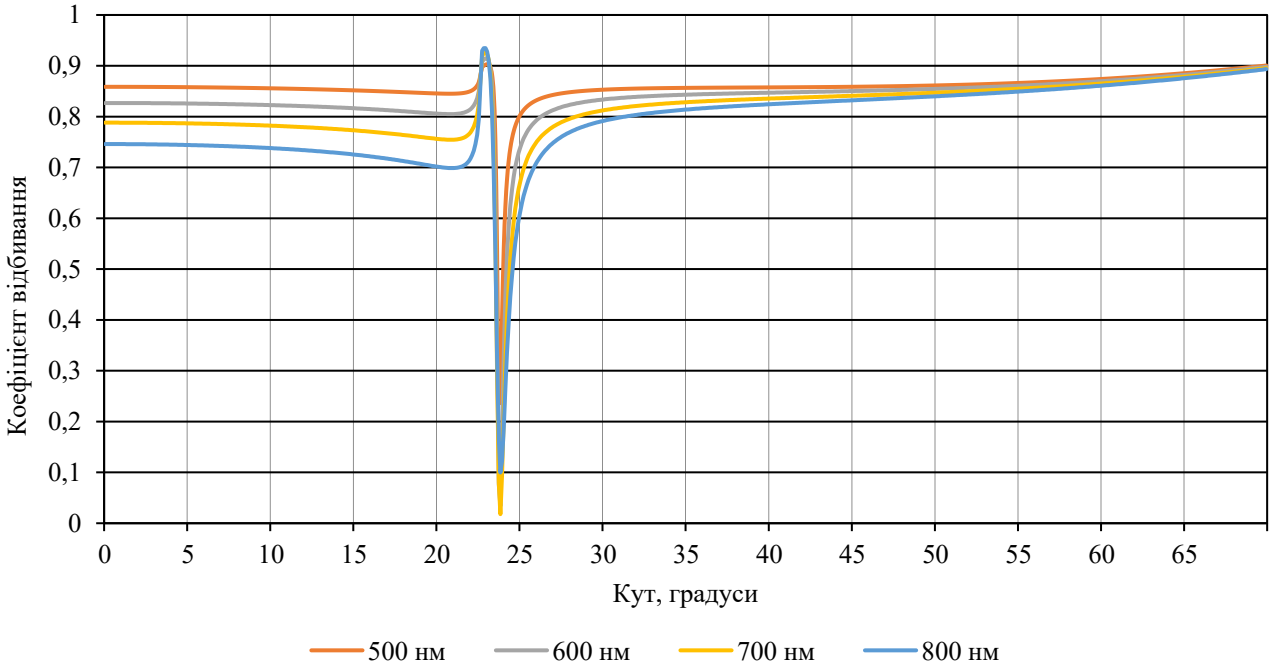

Рисунок 4.2 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі для різних довжин хвиль електромагнітного випромінювання

Таблиця 4.3 – Зміна мінімального показника відбивання для різних довжин хвиль

λ,нм	500	600	700	800	900
R_{min}, RIU	0,237026	0,0339706	0,0178523	0,0997835	0,200538

4.3 Аналіз впливу товщини захисного шару діоксиду титану на параметри сенсорного елемента

В четвертому випадку було проведено моделювання сенсорного елементу з структурою TiO_2/Au/ TiO_2. На рисунку 4.3 представлені залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння для різних значень товщини шару діоксиду кремнію, довжина хвилі електромагнітного випромінювання 700 нм.

Аналогічно до попередньої структури, бачимо, що чим товстішим є захисний шар, тим гіршою стає добротність і тим далі зсовується кут резонансу. Характеристики для різних товщин шарів наведено у таблиці 4.4

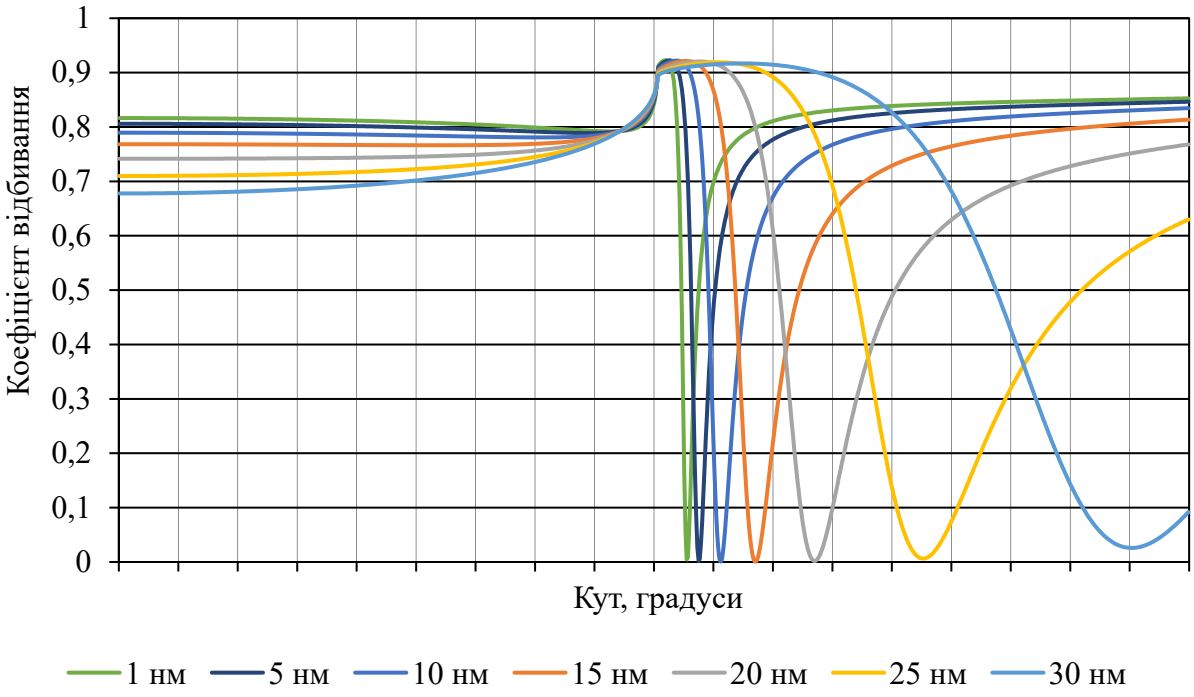

Рисунок 4.3 – Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння електромагнітної хвилі для різних товщин шару TiO_2

При збільшенні товщини захисного шару діоксиду кремнію:

- Кут виникнення ППР збільшується;
- При товщинах шару діоксиду кремнію до 90 нм мінімальне значення коефіцієнта відбивання близьке до 0;
- Добротність зменшується;
- Збільшується FWHM і, відповідно, зменшується точність;
- Збільшується чутливість
- Найбільше значення чутливості було отримано при значенні товщини 30 нм;

Таблиця 4.4 – Параметри сенсорного елемента для різних товщин діелектрика

h, нм	1	5	10	15	20	25	30
θ_{res} °	23,85	24,35	25,30	26,75	29,25	33,8	42,55
R_{min}, RIU	0,00442	0,00167	0,00113	0,00066	0,0019	0,00628	0,02591
FOM	40,75	31,5	21,698	14,81	9,54	6,06	4,006
FWHM, °	0,73	1,00	1,59	2,65	4,85	9,36	17,10
S, °/RIU	29,75	31,50	34,50	39,25	46,25	56,75	68,50

Висновки по розділу 4

Вплив товщини захисного шару TiO_2 на параметри сенсора є більш значним ніж для SiO_2 , хоча через металічну природу окисненої молекули, наявні інші ефекти: чутливість зі збільшенням товщини цього шару зростає. При збільшенні товщини шару TiO_2 від 1 нм до 30 нм чутливість сенсора збільшилась від $29{,}75\ ^{\circ}/\mathrm{RIU}$ до $68{,}5\ ^{\circ}/\mathrm{RIU}$.

Сучасні багатошарові ППР сенсори газу на основі Au мають чутливість в діапазоні $30-70\ ^{\circ}/\mathrm{RIU}$ і добротність в діапазоні 5-250. Сенсорний елемент із товщиною захисного шару діоксиду титану 20 нм по чутливсті входить у діапазон чутливостей для сучасних поширених сенсорів і цей параметр є кращим ніж із застосуванням діоксиду кремнію. Чутливість можна підвищити, збільшивши товщину даного шару, проте різко падатиме й добротність. Це означає, що аби ефективно використовувати діоксид титану, потрібно розробляти нову структуру, яка би попереджувала падіння добротності.

ВИСНОВКИ

Проаналізовано сучасні аналітичні сенсори газу, їх переваги та недоліки. Розглянуто явище поверхневого плазмонного резонансу та датчики на основі нього. Визначено якісні параметри сенсора, а саме: чутливість, добротність, ширина на половині висоти, мінімальне значення коефіцієнта відбивання.

Проведено моделювання конструкції зі змінним сенсорним елементом. Результатами моделювання було показано залежність вихідних параметрів сенсорних елементів від їх конструктивних параметрів.

Моделювання структур сенсорного елементу в якому в якості діелектрика виступає діоксид кремнію, показало, що вплив адгезійного шару діелектрика на структуру є незначним. Результати моделювання, показали що захисний шар суттєво змінює вихідні параметри сенсора, а саме при збільшенні його товщини від 20 нм до 90 нм чутливість сенсора зменшилась від $69\ ^{\circ}/\text{RIU}$ до $15{,}25\ ^{\circ}/\text{RIU}$, кут резонансу збільшився від 44,3 градусів до 78, FWHM збільшилась від 3,85 до 13,20, мінімальне значення коефіцієнта відбивання починає збільшуватись при перевищуванні товщини 80 нм, а добротність сенсорного елементу зменшилась від 17,92 до $1{,}15\,\text{RIU}^{-1}$.

ППР сенсори газу на основі Au зазвичаю мають чутливість в діапазоні $30-70\ ^{\circ}/\text{RIU}$ і добротність в діапазоні 5-250 RIU^{-1} [42, 55]. Сенсорний елемент із SiO_2 із товщиною 40 нм по чутливості входить у діапазон для сучасних поширених сенсорів, хоча його добротність є низькою в порівнянні із іншими. Це означає, що такий сенсор може використовуватись для виявлення газів, проте потребує подальшого вдосконалення для промислового використання.

За використання TiO_2 можна отримати менший кут резонансу (майже на $20\ ^{\circ}$ менше ніж із SiO_2), сенсорний елемент є більш точним, оскільки набагато меншою є ширина на половині висоти. Додавання третього шару із TiO_2 також впливає на чутливість сенсора. При збільшенні товщини шару TiO_2 від 1 нм до 30 нм чутливість сенсора збільшилась від $29{,}75\ ^{\circ}/\text{RIU}$ до $68{,}5\ ^{\circ}/\text{RIU}$, кут резонансу збільшився від 23,85 градусів до 42,55 градусів, FWHM збільшилась

від 0,73 до 17,1, мінімальне значення коефіцієнта відбивання починає збільшуватись при перевищуванні товщини 15 нм, а добротність сенсорного елементу зменшилась від 40,75 RIU^{-1} до 4 RIU^{-1}.

Результати моделювань, які були проведені у даній роботі будуть корисні для науковців, які займаються розробкою ППР сенсорів. Ця робота допоможе підібрати необхідні товщини шарів сенсорного елемента і довжини хвиль електромагнітного випромінювання задля того, щоб спроектувати такі сенсорні елементи, які будуть корисними для роботи у заданих середовищах і з обраними аналітами.

Разом з тим існує багато проблем стосовно ППР сенсорики, які ще потрібно дослідити і вирішити, а саме: вивчення методів підвищення чутливості, мінімізація впливу допоміжних шарів на параметри сенсорного елементу. Різноманітні конструктивні методи, такі як використання наночастинок, наноструктурних поверхонь, або використання плазмонних метаматеріалів, мають потенціал для покращення продуктивності датчиків.

ДОДАТКИ

Додаток А.

Список опублікованих праць за темою дипломної роботи

1. Panchuk A.V., Machulyanskiy O.V., Hetmanchuk V.V. The impact of the refractive index of the analyte on the parameters of a gold based sensor element. *XXIII International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP)* (м. Київ, 18 травня 2023 р.). Київ, Україна. URL: https://icap.knu.ua/index.php/contents

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Panchuk A.V., Machulyanskiy O.V., Hetmanchuk V.V. The impact of the refractive index of the analyte on the parameters of a gold based sensor element. XXIII International Young Scientists Conference on Applied Physics (ICAP) (м. Київ, 18 травня 2023 р.). Київ, Україна. URL: https://icap.knu.ua/index.php/contents

2. Amouzadeh Tabrizi M., Acedo P. An electrochemical immunosensor for the determination of procalcitonin using the gold-graphene interdigitated electrode *Biosensors*. 2022. No 10. P. 768–771.

3. Novotny V., Jiri B. Voltammetric Determination of Aclonifen at a Silver Amalgam Electrode in Drinking and River Water. *Ecological Chemistry and Engineering*. 2017. No. 2. P. 246–254.

4. Roboz J. A history of ion current detectors for mass spectrometry. *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*. 2016. P. 183–188.

5. Liu J., Ouyang Z. Mass spectrometry imaging for biomedical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2013. No. 17. P. 645–650.

6 . Javaid M., Haleem A., Singh R. P. Significance of sensors for industry 4.0: Roles, capabilities, and applications. *Sensors International*. 2021. No.2. P. 100–110.

7. Mohseni-Dargah M., Falahati Z., Dabirmanesh B. Machine learning in surface plasmon resonance for environmental monitoring. *Artificial Intelligence and Data Science in Environmental Sensing*. 2022. P. 269–298.

8. Homola J., Yee S. S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999, No. 1–2. P. 3-15.

9. Szunerits S., Spadavecchia J., Boukherroub R. Surface plasmon resonance: signal amplification using colloidal gold nanoparticles for enhanced sensitivity. *Reviews in Analytical Chemistry*. 2014. No. 33. P. 153-164.

10. John C. Lindon. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry : in 3 Vol. / George E. Tranter, David W. Koppenaal. Academic Press, 2017. Vol. 2 P. 360-36.

11 . Yesudasu V., Himansu P., Rahul P. Recent Progress in Surface Plasmon Resonance Based Sensors: A Comprehensive Review. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844021004266

12. Chen X., Gao Z., Li Z. A High-Sensitivity Sensor Based on Insulator-Metal-Insulator Structure. *Photonics*. 2023. No. 5, P. 502.

13. Rakhshani, M.R.; Mansouri-Birjandi, M.A.J.S. High sensitivity plasmonic refractive index sensing and its application for human blood group identification. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. No. 249. P. 168-176.

14. Saha N., Brunetti G., Kumar A. та ін. Highly Sensitive Refractive Index Sensor Based on Polymer Bragg Grating: A Case Study on Extracellular Vesicles Detection. *Biosensors*. 2022. No. 6. 415p.

15. Machulianskyi O. Specific Electric Polarizability of Copper Nanoparticles in the Optical Range of the Spectrum. *Microsystems, Electronics and Acoustics*. 2018. P. 1-9.

16. Babych B. B., Machulianskyi O. V., та Yakimenko Y. I. Modeling of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for electromagnetic protection of electronic devices. Visnyk of Kherson National Technical University, 2018. P. 104-108.

17. Machulianskyi O. V. Optical characteristics of nanodimensional particles of chrome. *Herald Of Khmelnytskyi National University*. 2018. Vol. 257. P. 203-207.

18. Anjum N. M., Mumtaz F., Ashraf M. A. Design and analysis of Gold-nanowires based multi-channel SPR sensor. *URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666950123000494*

19 . Gold nanowire assisted highly sensitive hollow fiber temperature sensor. URL:https://www.researchgate.net/publication/364048948_Gold_Nanowire_assisted_Highly_sensitive_Hollow_Fiber_Temperature_Sensor/citations

20. Kosuda K. M., Bingham J. M., Wustholz K. L. та ін. Nanostructures and Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. 2011. P. 263–301.

21. Xia F., Song H., Zhao Y. Ultra-high sensitivity SPR fiber sensor based on multilayer nanoparticle and Au film coupling enhancement. *URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914022003952?via%3Dihub*

22. Kvitek O., Jakub S., Hnatowicz V. Noble Metal Nanostructures Influence of Structure and Environment on Their Optical Properties. *Journal of Nanomaterials. 2013. P. 1-15.*

23. Mishra A. K., Mishra S. K. Gas sensing in Kretschmann configuration utilizing bi-metallic layer of Rhodium-Silver in visible region. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 237. P. 969–973.

24. Nylander C., Liedberg B., Lind T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*. 1982. Vol. 3. P. 79–88.

25. Singh M. K., Verma V. K.. Pal S. та ін. Antimonene mediated long-range SPR imaging sensor with ultrahigh imaging sensitivity and figure of merit. *Optical Materials*. 2021. No. 121. P. 111-484.

26. Pfeifer P., Aldinger U., Schwotzer G. та ін. Real time sensing of specific molecular binding using surface plasmon resonance spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. No. 1. P. 166–175.

27. Homola J., Koudela I., Yee S. S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. No. 1–2. P. 16–24.

28. IBIS White paper. URL: https://shorturl.at/inDJ3

29. Liu L., Deng S., Zheng J., Yuan L., Deng H., Chuanxin T., An Enhanced Plastic Optical Fiber-Based Surface Plasmon Resonance Sensor with a Double-Sided Polished Structure. *Sensors.* 2021. Vol. 21, No. 4.

30. Jorgenson R., Yee C. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. 1992. Vol. 12, No 3. P. 213-220.

31. Design of a fiber-optic sensor with ultrahigh resolution for nitrogen dioxide detection based on gain-enhanced surface plasmon resonance. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666950123000330

32. Wang R., Liu C., Wei Y., Jiang T. Research and application of multi-channel SPR sensor cascaded with fiber U-shaped structure. URL: *https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402622009019*

33 . Nazrul I., Faizul M. Highly Sensitive Open Channel Based PCF-SPR Sensor for Analyte Refractive Index Sensing. URL: *https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379723000591*

34. A. Tubb, P.Payne, B.Millington, C.Lowe. Single-mode optical fibre surface plasma wave chemical sensor. Sensors and Actuators. 1999. Vol.21, No. 1-3. P. 71-79.

35. Du Y., Qu X., Wang G. Applications of surface plasmon resonance in biomedicine. *Highlights in Science, Engineering and Technology*. 2022. No.3. P. 137-143.

36. Li X., Gong P., Zhao Q. Plug-in optical fiber SPR biosensor for lung cancer gene detection with temperature and pH compensation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. No. 359. P. 531-596.

37. Rasooly A. Surface Plasmon Resonance Analysis of Staphylococcal Enterotoxin B in Food. *Journal of Food Protection*. 2001. Vol. 64, No. 1. P. 37–43.

38. Li J., Xu M., Liu J. та ін. Theoretical analysis of a highly sensitive SPR temperature sensor based on Ag/TiO2 hyperbolic metamaterials and PDMS film. *Optics & Laser Technology*. 2022. Vol. 156. P. 610.

39. Raikwar S.. Prajapati Y. K., Srivastava D. K. та ін. Graphene oxide based SPR sensor for sensing of sea water concentration. *Results in Optics*. 2020. Vol. 1. P. 1000-1011.

40. Ashwell G. J., Roberts M. P. S. Highly selective surface plasmon resonance sensor for NO2. *Electronics Letters*. 1996. Vol. 32, No. 22. P. 2089.

41. Maurya J. B.. Prajapati Y. K., Singh V. та ін. Performance of graphene–MoS2 based surface plasmon resonance sensor using Silicon layer. *Optical and Quantum Electronics*. 2015. Vol. 47, No. 11. P. 3599–3611.

42. Su W., Luo Y., Ding Y. та ін. Low-cost surface plasmon resonance refractive index sensor based on the metal grating in DVD-ROM disc. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. Vol. 330. P. 812-858.

43. Pal S., Verma A.. Prajapati Y. K. та ін. Influence of black phosphorous on performance of surface plasmon resonance biosensor. *Optical and Quantum Electronics*. 2017. Vol. 49, No. 12. P. 403.

44. Електромагнітні хвилі. Властивості електромагнітних хвиль. Досліди Герца. URL: https://vseosvita.ua/test/elektromahnitni-khvyli-vlastyvosti-elektromahnitnykh-khvyl-doslidy-hertsa-490159.html

45. Мачулянський, О. В. Наноструктурні металодіелектричні системи з прогнозованими електромагнітними характеристиками : автореф. дис. … д-ра техн. наук : 05.27.01 – твердотільна електроніка / Мачулянський Олександр Вікторович. – Київ, 2020. – 42 с.

46. Hui R., O'Sullivan M. Fundamentals of Optical Devices. *Fiber Optic Measurement Techniques*. 2009. P. 1–128.

47.Fresnel equations, URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fresnel.svg

48.Curve Fitting With Error In Variables. URL: https://discourse.julialang.org/t/curve-fitting-with-error-in-variables/82614

49. Kanso M., Cuenot S., Louarn G. Sensitivity of Optical Fiber Sensor Based on Surface Plasmon Resonance: Modeling and Experiments. *Plasmonics*. 2008. Vol. 3, No. 2–3. P. 49–57.

50. B. Babych, A. Borisova, A. Machulyansky, V. Machulyansky, M. Rodionov and Y. Yakimenko, "Film coatings that are transparent in the visible spectral region

with shielding properties in the microwave range," 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Uraine, 2017. P. 52-56.

51. Wang Q., Cao S., Gao X. Improving the Detection Accuracy of an Ag/Au Bimetallic Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Graphene. *Chemosensors*. 2021. Vol. 10, No. 1. P. 10.

52. RES-TEC - Resonant Technologies - Explore the Power of Evanescent Fields. URL: http://res-tec.de/ (дата звернення: 03/06/2023).

53. В. В. Гетманчук і О. В. Мачулянський, « Вплив товщини нанорозмірних шарів метало-діелектричної структури на її оптичні характеристики», *Мікросист., Електрон. та Акуст*., т. 27, Вип. 2, с. 264197–1, Сер 2022.

54. Mead P. S., Slutsker L., Dietz V. et al. Food-Related Illness and Death in the United States. *Emerging Infectious Diseases*. Vol. 5, No. 5. P. 607–625.

55. Jamil N. A., Menon P. S., Said F. A. et al. Graphene-based surface plasmon resonance urea biosensor using Kretschmann configuration. *2017 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM)*(Batu Ferringhi. Penang, Malaysia, 08.2017). Batu Ferringhi. Penang, Malaysia : IEEE, 2017. P. 112–115.