

**Н.В. Качур¹, Г.В. Дорожинська², Г.В. Дорожинський¹,
В.П. Маслов¹, А.В. Федоренко¹**

ПЕРСПЕКТИВИ ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ПРИЛАДІВ ТА МЕТОДІВ НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ В ІНФРАЧЕРВОМУ ДІАПАЗОНІ (ОГЛЯД)

З явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) та використання його для дослідження газоподібних та рідких речовин все більше публікується робіт у фахових журналах. Ці дослідження застосовуються в клінічній діагностиці, харчовій промисловості, екологічному моніторингу. До переваг ППР-сенсорів слід віднести: швидке отримання результату, невелику кількість аналізу, можливість вимірювання в реальному часі таких реакцій, як антиген-антитіло, білок-білок, фермент-субстрат або інгібітор, білок-ДНК, рецептор-лікарський засіб, білок-полісахарид, білок-вірус та реакції зовнішнього стимулювання живої клітини. Висока чутливість методу обумовлена властивостями саме його резонансної природи плазмон-поляритонного коливання. ППР-прилади застосовуються в лабораторних умовах і є потенційна можливість подальшого зменшення габаритних розмірів для використання в польових умовах.

Застосування ППР в ІЧ-області спектра має ряд переваг, а саме: світло лазера проникає глибше в зразок, виникає можливість досліджувати речовини, які непрозорі у видимій області, але прозорі в інфрачервоній, що дозволяє працювати з більшими об'єктами дослідження, забезпечує вужчу характеристику ППР, що дозволяє точніше визначити кут мінімуму ППР, а також потребує нанесення тоншого шару золота на скляний чип, що зменшує вартість аналізу.

В огляді проаналізовано літературні джерела та визначені перспективи розвитку приладів та методів на основі ІЧ ППР, розглянуто перспективні матеріали чутливого елемента та призми повного внутрішнього відбиття приладу за схемою Кретчмана.

Визначено, що окрім благородних металів (золота і срібла), перспективу використання в якості матеріалів для виготовлення чутливого елемента сенсора мають провідні оксиди металів ІТО, ZnO, CdO:Du. Проаналізована їхня відповідність вимогам до матеріалів для підтримання ППР. Показано, що найбільшу перспективу має CdO:Du через достатню рухливість та густину носіїв заряду. Але на практиці найбільш поширене застосування золота та срібла, для яких потрібно визначити оптимальні товщини для ІЧ-діапазону ППР.

Призми повного внутрішнього відбиття (далі – призми) в ППР-приладах за схемою Кретчмана зазвичай виготовляються зі скла, але для ІЧ-діапазону доцільно розглядати і інші матеріали, які менш чутливі до температурного впливу ІЧ-лазера. В роботі проаналізовано залежність параметрів плазмонного резонансу від матеріалу призми. Показана можливість використання для виготовлення призми не лише різних марок традиційного скла, але і склокераміки з практично нульовим коефіцієнтом термічного розширення, напівпровідникового кремнію та халькогенідного скла.

Ключові слова: інфрачервоний діапазон, поверхневий плазмонний резонанс, чутливість ІЧ ППР-приладу, ППР-крива, чутливий елемент, матеріали для чутливого елемента, матеріали для призми, призма повного внутрішнього відбиття.

ВСТУП

Останні два десятиліття можна спостерігати бурхливий розвиток технології поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у клінічній діагностиці, моніторингу навколишнього середовища, відкритті ліків та полімерній інженерії, що охоплює широку сферу охорони здоров'я та біологічних наук [1–3]. Основні переваги ППР - досліджень полягають у їхній неінвазивності, невеликій кількості аналізу та моніторингу в реальному часі таких реакцій, як антиген-антитіло, білок-білок, фермент-субстрат або інгібітор [4,5], білок-ДНК, рецептор-лікарський засіб, білок-полісахарид [5,6], білок-вірус [7] та реакції зовнішнього стимулювання живої клітини [8,9]. Крім того, ППР дозволяє проводити прямі вимірювання спорідненості та кінетичних констант біомолекулярних взаємодій і не потребує флуоресценції або радіоактивних міток біомолекул, що важливо, оскільки такі радіоактивні мітки можуть погіршити зв'язування [10,11]. Висока чутливість методу обумовлена

властивостями саме його резонансної природи плазмон-поляритонного коливання. ППР-прилади застосовуються в лабораторних умовах і є потенційна можливість подальшого зменшення габаритних розмірів для використання в польових умовах.

В останнє десятиліття було проведено ряд досліджень із поширення ППР в інфрачервону ділянку спектра [12]. Застосування ППР в цій області спектра має ряд переваг, а саме: світло лазера проникає глибше в зразок, виникає можливість досліджувати речовини, які непрозорі у видимій області, але прозорі в інфрачервоній, що дозволяє працювати з більшими об'єктами дослідження, забезпечує вузьку характеристику ППР, що дозволяє точніше визначити кут мінімуму ППР, а також потребує нанесення оптимального (меншого від видимого діапазону ППР) за товщиною шару золота на скляний чип, що зменшує вартість аналізу. Поширення ППР в інфрачервону ділянку спектра потребує дослідження та застосування також нових матеріалів для ППР-приладів.

Огляд присвячений перспективам та тенденціям розвитку приладів та методів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу в інфрачервоному діапазоні.

МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВІДБИТТЯ ДЛЯ РІЗНИХ ДОВЖИН ХВИЛЬ ІНФРАЧЕРВОНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Теоретичні характеристики відбиття були побудовані для структури “діелектрик (скляна призма, K8) – металевий шар (золото, товщиною 50 нм) – діелектрик (повітря)” з використанням формул Френеля і математичного формалізму матриць розсіювання Джонса [13]. Було розраховано мінімум характеристики відбиття θ_{\min} , критичний кут при повному внутрішньому відбитті $\theta_{\text{ПВВ}}$, чутливість рефрактометричну S , крутизну схилу характеристики відбиття Slope , інтенсивність в мінімумі характеристики відбиття R_{\min} зі зміною довжини хвилі випромінювання λ (табл. 1). Ці характеристики пов'язані з чутливістю та похибкою вимірювань. Зростання R_{\min} та θ_{\min} свідчить про збільшення чутливості та зменшення похибки.

Табл. 1. Результати моделювання.

λ , нм	$\theta_{\text{ПВВ}}$, град.	θ_{\min} , град.	S , град./RIU	Slope , г.у/град.	R_{\min} , г.у.
980	41,572	42,284	50	13,419	0,0072215
1064	41,613	42,1978	50	17,663	0,0010348
1310	41,5848	42,0849	50	31,356	0,0134008
1550	41,1725	42,0731	50	40,813	0,0868617
2000	41,6422	42,1804	50	60,356	0,2217179
2300	41,8103	42,3104	50	64,262	0,3314293

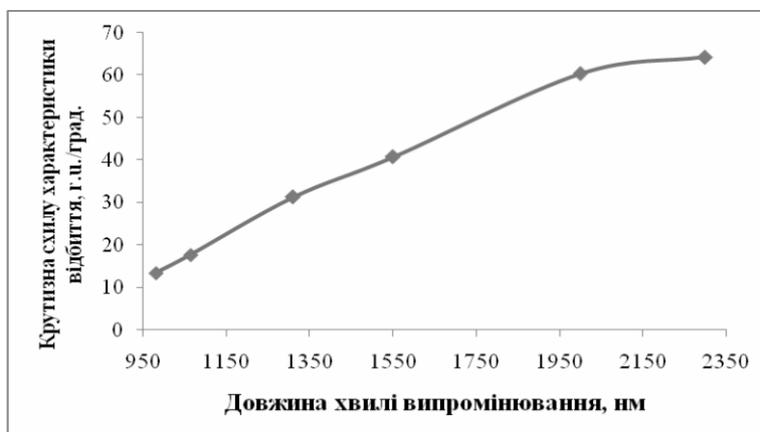


Рис. 1. Залежність крутизни характеристики відбиття від довжини хвилі випромінювання λ .



Рис. 2. Залежність інтенсивності в мінімумі характеристики відбиття R_{\min} від довжини хвилі випромінювання λ .

Визначено вплив зміни довжини хвилі випромінювання на характеристики сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу методом чисельного моделювання. Крутизна характеристики відбиття зростає зі збільшенням довжини хвилі, а відповідно зростає чутливість за інтенсивністю в режимі вимірювання відбитого світла при постійному куті його падіння. При цьому рефрактометрична чутливість не змінюється. Інтенсивність в мінімумі характеристики відбиття R_{\min} зростає, оскільки збільшується поглинання при більшій довжині хвилі та зростає коефіцієнт екстинції золота, тому необхідно підбирати оптимальну товщину металевого шару, меншу ніж 50 нм, для якої наведені результати моделювання.

ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТА ППР-СЕНСОРА В ІЧ-ДІАПАЗОНІ

З моменту появи області спектроскопії поверхневого плазмонного резонансу в 1950-х роках, методика ППР була розроблена переважно для видимої ділянки спектра та благородних металів (золото та срібло) через інертність цих матеріалів та легкість отримання резонансу [14].

Історично ППР досліджувався в благородних металах: золоті (Au) і сріблі (Ag). Ці благородні метали відіграли домінуючу роль у розвитку ППР, оскільки їхні плазмові частоти знаходяться у видимій області [14-18]. Незважаючи на те, що плазмові частоти більшості металів розташовані в глибокому ультрафіолеті [18-20], видимі плазмони в Au та Ag спостерігаються через скорочення d-орбіталі в різних перехідних металах, що призводить до релятивістських ефектів, які нижчі за енергію d-зони [21]. Ефект полягає в тому, що частота плазмонного резонансу Au та Ag збігається з початком міжзонних переходів з енергіями у видимому діапазоні.

Але це міжзонне змішування також спричиняє велике значення плазмонних смуг Au та Ag втрати внаслідок поглинання у видимому та ближньому ультрафіолетовому діапазоні [21, 22, 23]. Хоча відомо, що для Au у видимому діапазоні втрати більші, порівняно з Ag, воно ширше використовується, тому що більш інертне, а плазмова частота ближча до червоного (8,89 eV [20]), що зручніше для багатьох експериментів. З дослідження діелектричних функцій видно, що Au та Ag мають значне змішування міжсмугових переходів у поверхневі плазмон - поляритони. На відміну від Au та Ag, ІТО не має такого змішування [24]. Заборонена зона ІТО становить приблизно 3,2 eV, яка набагато вища за енергією, ніж об'ємна плазмова частота, яка відповідає енергії 1 eV. Отже, модель вільних електронів Друде досить точно описує ІТО і інші провідні оксиди, які були вивчені. Ці факти добре відомі, але менше береться до уваги той факт, що через втрати міжзонного змішування ні Au, ні Ag не мають чисто плазмон-поляритону, що визначається як поверхневий плазмон-поляритон вільного електронного провідника.

Хоча теоретично можливо індукувати ППР Au і Ag в ІЧ-діапазоні, існують практичні обмеження [25, 26]. Хоча SPR спостерігався в тонких плівках Au в ближньому ІЧ-діапазоні, функція втрат Au сильно зростає зі зниженням частоти [27]. Внутрішньосмугові втрати є невід'ємним аспектом будь-якого провідника, який виникає з уявної частини моделі Друде. Теорія передбачає збільшення втрат нижче плазмової частоти [28], тому важливо максимально точно узгодити плазмову частоту з областю довжин хвиль, що цікавить. Інші метали мають ще вищі плазмові частоти і ще менш підходять для ППР у видимій/ІЧ-ділянці, ніж Au та Ag. Ці обмеження призвели до пошуку нових матеріалів для підтримки поверхневих плазмон-поляритонів в середньому ІЧ-діапазоні. В основному це напівпровідники, леговані Si, GaAs, InP, GaN, а також нітриди та оксиди металів. Si та інші (III-V) або (II-VI) напівпровідники мають поверхневий плазмон-поляритон нижче середнього ІЧ-діапазону, тоді як нітриди металів мають поверхневий плазмон-поляритон вище середнього ІЧ-діапазону [29]. Графен також є цікавим кандидатом, але, як і традиційні напівпровідники, він має досить невелику концентрацію вільних зарядів, що робить його непрактичним для використання в середньому ІЧ-діапазоні. Провідні оксиди металів (ITO, Al:ZnO, Ga:ZnO, CdO:Dy, F:SnO₂, SrRuO₂ та багато інших) показали кращі властивості порівняно з нітридами металів [28-30].

Оксиди перовскіту [31, 32] – SrTiO₃, SrSnNO₃, Cd₃TeO₆ і SrGeO₃ вивчалися як потенційні кандидати для інфрачервоного ППР. Хоча деякі з цих матеріалів виявилися корисними в інших областях, таких, як сонячні батареї та суперлінзи [33, 34], було зрозуміло, що жоден із цих матеріалів не може відповідати максимально підтримуваній густині вільних носіїв легованого ZnO та ITO. Гетероепітаксціальні тонкі плівки ZnO також досліджувалися як потенційна основа для інфрачервоної плазмоніки [36, 37]. Спектроскопічне виявлення ППР було продемонстровано для ZnO в середньому ІЧ-діапазоні між 2000 і 3000 см⁻¹. Хоча ZnO може підтримувати плазмоніку середнього ІЧ-діапазону, спостережуваний ППР був широким і втрачав, як показано на рис. 3. На рис. 3 показано експериментальні дані у форматі 2-D карти (кут проти см⁻¹). На рис. 3b показана легована плівка ZnO оптичної товщини для спостереження ППР. Чорна область, яка відповідає виміранню через ППР, дуже широка. Це є наслідком низького коефіцієнта якості, який у свою чергу зумовлений низькою рухливістю носіїв заряду при концентрації носіїв (4×10^{19} – 8×10^{19} см⁻³), необхідної для підтримки ППР в середньому ІЧ-діапазоні.

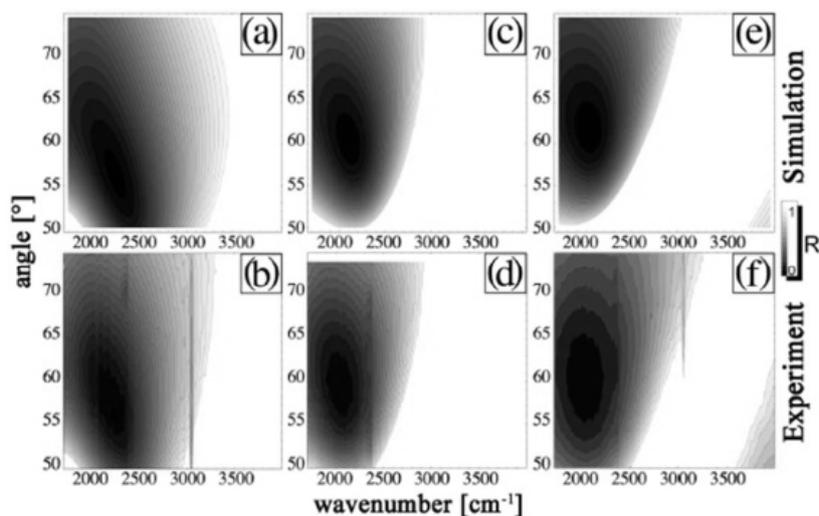


Рис. 3. Порівняння даних моделювання та експериментальних даних щодо відбивної здатності для оксиду цинку (ZnO) з різною товщиною плівки: (a, b) 400 нм (c, d) 600 нм (e, f) 800 нм, (a, c та e) – змодельовані дані [36].

Поняття регульованого поверхневого плазмону у вільному електронному провіднику було введено з припущенням, що напівпровідники можуть служити регульованими матеріалами в інфрачервоному діапазоні для застосувань ППР [39, 40]. Дослідження за останнє десятиліття показали, що існує велика кількість провідних оксидів металів, які мають відповідну щільність носіїв для підтримки ППР в області середнього ІЧ-діапазону [40-42]. Основними вимогами до таких матеріалів є висока рухливість носіїв заряду $\mu > 200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ та густина носіїв заряду в діапазоні $10^{19} < n < 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Ідеальним був би легкий у виготовленні матеріал, який не змивається водою та нешкідливий для навколишнього середовища. Попередні дослідження показали, що існують чисельні провідні оксиди металів, які мають достатню густину носіїв заряду для підтримки ППР в середньому інфрачервоному діапазоні [40-42]. Однак вирішальною властивістю матеріалу є достатньо велика рухливість вільних носіїв, щоб забезпечити гладку, вузьку криву ППР [43].

Одним з найпоширеніших матеріалів для досліджень в ближній інфрачервоній ділянці спектра був оксид індію-олова (ІТО). Використання ІТО дозволило визначити вплив властивостей матеріалу та товщини плівки на відгук ППР [44, 45]. Незважаючи на те, що цей матеріал є універсальним для демонстрації можливих ефектів в близькому інфрачервоному діапазоні, він далекий від ідеалу, адже характеризується низькою рухливістю носіїв заряду ($\mu < 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

Також ІТО має високу кількість дефектів через відносно високий рівень легування оловом (приблизно 10%). До того ж крива ППР для ІТО ширша, ніж для золота, і принаймні на сьогодні неможливо створити достатньо тонку плівку з достатньою кількістю вільних носіїв заряду (рис. 4). ІТО і досі є найпоширенішим матеріалом для сенсорів в ІЧ-діапазоні, але розробка матеріалів з більшою рухливістю зарядів є актуальною.

Іншим поширеним матеріалом є легований оксид цинку. Це достатньо поширений, міцний, недорогий матеріал, який підтримує нижчі рівні легування, ніж ІТО [36, 37- 39]. ZnO можна легувати галієм, алюмінієм або іншими іонами металів для отримання провідної тонкої плівки з достатньою густиною вільних носіїв заряду для створення чутливого елемента ППР - сенсора в інфрачервоній ділянці. Однак рухливість зарядів у такій плівці досить низька і недостатня для отримання вузької кривої ППР.

Матеріалом з достатньою кількістю та рухливістю носіїв заряду є оксид кадмію (рис.5).

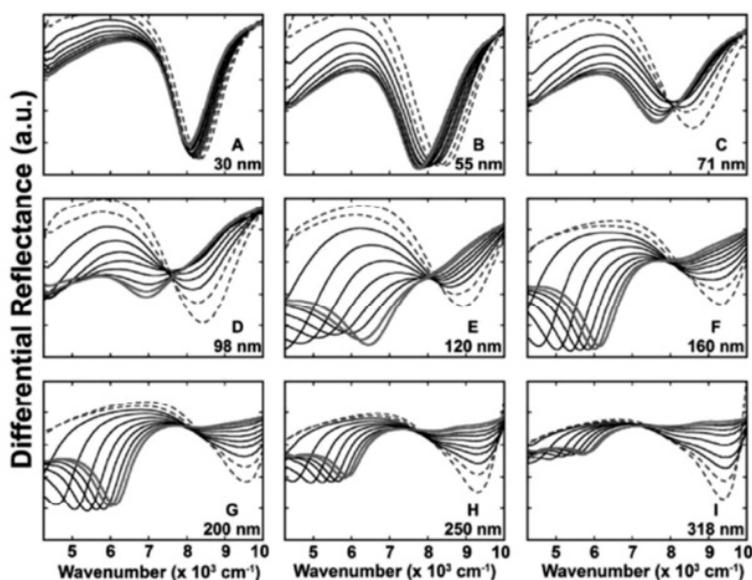


Рис. 4. Спектри ППР Rp/Rs, отримані для товщини плівки ІТО d від 30 (А) до 318 (І). Кожна лінія представляє приріст кута $0,83^\circ$ [35].

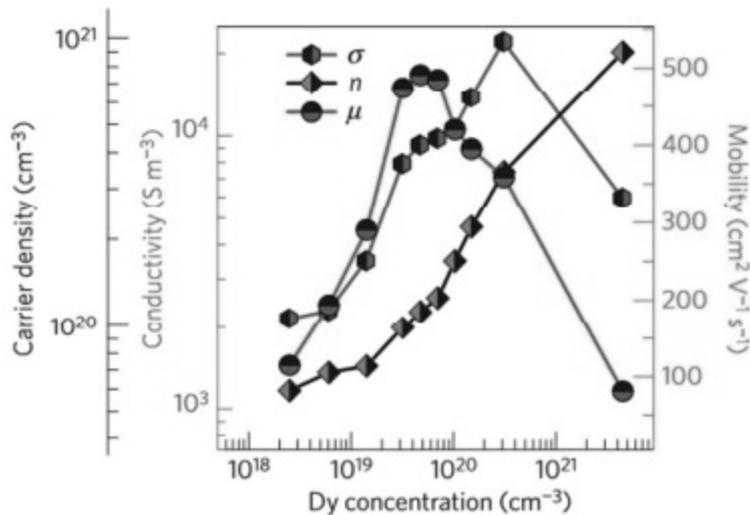


Рис. 5. Транспортні властивості концентрації носіїв CdO:Dy(n), рухливості носіїв (μ) та провідності (σ) залежно від концентрації Dy [43].

Цей матеріал дозволяє отримати якісну та вузьку ППР- криву. Дослідження оксиду кадмію, легованого диспрозієм, проведене в 2015 році, показало можливість застосування цього матеріалу для ППР в середній ІЧ-ділянці спектра [43].

Таким чином, можна зробити висновок, що провідні оксиди металів найчастіше використовувались в плазмоніці ближнього та середнього ІЧ-діапазонів.

ВПЛИВ МАТЕРІАЛІВ ПРИЗМИ ПОВНОГО ВНУТРІШНЬОГО ВІДБИТТЯ НА ЧУТЛИВІСТЬ ІЧ ППР-СЕНСОРІВ

В більшості ППР-сенсорів застосовується призмий метод Кретчмана збудження поверхневих плазмонів через простоту його реалізації та забезпечення високої чутливості [46]. Для призм повного внутрішнього відбиття використовують матеріали, прозорі у видимому та інфрачервоному діапазоні довжин хвиль: скло, кристалічні речовини та полімери [47]. Одним з напрямків вдосконалення ППР-сенсорів, що активно розвивається, є застосування матеріалів призм з низьким ПЗ ($n < 1,6$) для збільшення чутливості при дослідженні рідин [48, 49].

У роботі [46] проведено теоретичний аналіз впливу матеріалу призми сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) на його чутливість та температурну стабільність результату вимірювання. Аналіз проводився для інфрачервоного діапазону довжин хвиль збуджуючого поверхневий плазмон випромінювання (980...1550 нм) із використанням матеріалів для призм з різними показниками заломлення, а саме: склокераміки Zerodur ($n_D=1,5423$), оптичних стекел N-FK51A ($n_D=1,4865$) і N-BK7 ($n_D=1,5167$) з низьким показником заломлення, монокристалічного матеріалу CaF2 ($n_D=1,4339$), а також флінтів N-SF2 ($n_D=1,6475$) та N-SF11 ($n_D=1,7845$). Температурну стабільність результату вимірювання визначали для діапазону температур в межах від 20°C до 70°C, що відповідає робочому температурному діапазону більшості рефрактометрів та комерційних ППР-сенсорів. Розраховували коефіцієнт температурного зсуву мінімуму характеристики відбиття для досліджуваних матеріалів як відношення величини кутового зсуву $\Delta\theta$ до відповідної зміни температури ΔT , що спричинила цей зсув. Результати дослідження показали, що для всіх матеріалів, незалежно від величини показника заломлення, температурний вплив спадає з ростом довжини хвилі випромінювання. При цьому для матеріалу з меншим показником заломлення (CaF2) температурний коефіцієнт був в 2 рази більший, ніж для флінтового скла (N-SF11). За результатами аналізу встановлено,

що чутливість ППР-сенсора зростає втричі - з 52,83 град./RIU до 173,16 град./RIU при зміні показника заломлення призми з $n_D = 1,79$ до $n_D = 1,43$. Також було встановлено, що збільшення довжини хвилі випромінювання підвищило як чутливість ППР-сенсора, так і температурну стабільність, незалежно від матеріалу призми.

Результати дослідження можуть бути використані як для розробки нових ППР-сенсорів, так і для оптимізації режимів роботи існуючих, зокрема, вибору оптимальної чутливості при заданому діапазоні вимірювання показника заломлення досліджуваної речовини.

Автори [50] проаналізували різні скляні матеріали призми, щоб дослідити вплив цього скла на ППР-детектування при незмінному зразку. Були досліджені різні зразки, такі, як вода, ацетон, метанол для визначення різних параметрів ППР-детектування, а саме: кута ППР, кутового зсуву, чутливості тощо. Було виявлено, що на ці параметри значно впливає показник заломлення скла, з якого виготовлена призма. Були побудовані теоретичні криві, з яких видно, що скло з матеріалу з більш високим показником заломлення дає дуже чіткі резонансні криві в порівнянні зі склом з більш низьким показником заломлення, що може забезпечити більшу точність вимірювань в сенсорних застосуваннях. Однак значення кута ППР, кутового зсуву та чутливості більші для матеріалу скла з нижчим показником заломлення порівняно з вищим на відповідній довжині хвилі. Тож для більшої чутливості слід вибрати матеріал зі скла з низьким показником заломлення замість скла з вищим показником заломлення. Але використання призми із низьким показником заломлення зменшує динамічний діапазон сенсора, а також збільшує напівширину кривої ППР. Таким чином, можна зробити висновок, що матеріал призми з низьким показником заломлення кращий для застосувань, де потрібна вища чутливість, а діапазон показників заломлення зразка вузький. Вибір матеріалу призми повинен відповідати конкретному застосуванню з урахуванням оптимального співвідношення між вимогами до чутливості та динамічного діапазону.

В статті [51] досліджено кремнієву призму для ППР-приладів. Ефект ППР на кремнієвій призмі досягався у відносно вузьких діапазонах кутів падіння θ ППР 16,5–16,8 ° і 22,35–22,45 ° для газового та водного середовищ зразка відповідно. Ці значення були значно нижчими порівняно зі скляною призмою через відносно високий показник заломлення кремнію ($n \sim 3,45$ – $3,6$ в ІЧ-діапазоні) порівняно з діелектриками та матеріалом зразка. Значення ширини кривих для кремнієвої призми були принаймні вдвічі меншими, ніж у випадку скляної призми. Положення мінімуму відбивної здатності залежало від довжини хвилі лазерного випромінювання. Для кожної довжини хвилі можна вибрати відповідний кут падіння, щоб забезпечити резонансні умови. Аналогічні мінімуми відбивної здатності, пов'язані з ППР, спостерігалися в спектральній залежності відбивної здатності за збереження постійного кута падіння. При цьому положення спектрального мінімуму було дуже чутливим до кута падіння. Наприклад, у газовому середовищі навіть незначне зменшення кута падіння з 16,8 до 16,5 призводило до значного зміщення мінімуму коефіцієнта відбиття з 1700 до 1100 нм. Іншою цікавою особливістю була поява двох мінімумів відбивної здатності при дослідженні води. Така особливість, мабуть, пов'язана з особливими дисперсійними властивостями кремнію та води в ІЧ-діапазоні. Дослідження води супроводжувалося великою розбіжністю експериментальних та теоретичних результатів. Ця невідповідність може бути зведена до мінімуму за рахунок подальшої оптимізації товщини шару золота та більш точної установки кута в ході експерименту. Було визначено, що при дослідженні зразків повітря збільшення довжини хвилі супроводжувалося збільшенням резонансного кута. Така поведінка була цілком протилежною використанню звичайної скляної призми, яка використовується для ППР-сенсорів у видимому та ближньому ІЧ-діапазонах. При дослідженні води резонансний кут спочатку збільшувався зі збільшенням довжини хвилі і досягав максимального значення при $\lambda = 1400$ нм, а потім зменшувався при подальшому

збільшенні λ . В результаті для резонансних кутів понад $22,35^\circ$ спектральні залежності характеризувалися одночасною наявністю двох мінімумів.

Можна зробити висновок, що кремній цікавий для застосування для призми ППР-приладу, але він потребує подальших досліджень.

Іншим кандидатом на роль матеріалу для призми в ІЧ-діапазоні є халькогенідне скло [52], оскільки воно має низькі втрати через високий показник заломлення. Стекла на основі халькогенідних елементів IV групи (сірка, селен і телур) викликали значний інтерес в останнє десятиліття завдяки їхній прозорій поведінці у ближній та середній інфрачервоній ділянці. Халькогенідні стекла утворюються шляхом додавання таких матеріалів, як миш'як, галій, германій та сурма, до вищезгаданих халькогенідних елементів.

В статті була досліджена робота такого сенсора в діапазоні довжин хвиль 700-1300 нм. Було доведено, що чутливість зростає зі збільшенням довжини хвилі: чим менша довжина хвилі, тим ширша крива ППР. Цю роботу можна розцінювати як перший крок в дослідженні халькогенідних стекел для виготовлення призми.

ВИСНОВКИ

Застосування ППР в ІЧ-області спектру має ряд переваг, а саме: світло лазера проникає глибше в зразок, виникає можливість досліджувати речовини, які непрозорі у видимій області, але прозорі в інфрачервоній, що дозволяє працювати з більшими об'єктами дослідження, забезпечує вужчу характеристику ППР, що дозволяє точніше визначити кут мінімуму ППР, а також потребує нанесення тоншого шару золота на скляний чип, що зменшує вартість аналізу. Крім того, показана можливість зменшення розмірів ІЧ ППР-приладу.

Проаналізовано перспективні матеріали чутливого елемента та призми ППР-сенсора для досліджень в ІЧ-діапазоні випромінювання. Визначено, що окрім благородних металів (золота і срібла), перспективу використання в якості матеріалів для виготовлення чутливого елемента сенсора мають провідні оксиди металів ІТО, ZnO, CdO:Dy. Найбільшу перспективу має CdO:Dy через достатню рухливість та густину носіїв заряду. Призми зазвичай виготовляються зі скла, але для інфрачервоного діапазону доцільно розглядати і інші матеріали, зокрема, склокристалічні матеріали з практично нульовим коефіцієнтом термічного розширення напівпровідникових матеріалів та халькогенідних стекел.

**N.V. Kachur, H.V. Dorozinska, G. V. Dorozinsky, V. P. Maslov,
A.V. Fedorenko**

PROSPECTS AND TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF DEVICES AND METHODS BASED ON THE PHENOMENON OF SURFACE PLASMON RESONANCE IN THE INFRARED RANGE (REVIEW)

On the phenomenon of surface plasmon resonance (SPR) and its use for the study of gaseous and liquid substances, more and more papers are published in professional journals. These studies are used in clinical diagnostics, food industry, environmental monitoring. The advantages of SPR sensors include quick results, a small amount of analyte, the possibility of real-time measurement of such reactions as antigen-antibody, protein-protein, enzyme-substrate or inhibitor, protein-DNA, receptor-drug, protein-polysaccharide, virus protein and reactions of external stimulation of a living cell. The high sensitivity of the method is due to the properties of its resonant nature of

plasmon-polariton oscillation. SPR devices are used in laboratory conditions and there is a potential possibility of further reduction of overall dimensions for use in field conditions.

The use of SPR in the IR region of the spectrum has a number of advantages, namely: the laser light penetrates deeper into the sample, it becomes possible to study substances that are not transparent in the visible region, but transparent in the infrared, which allows working with larger research objects, provides a narrower characteristic of the SPR, which allows to more accurately determine the angle of the minimum of the SPR, and also requires the application of a thinner layer of gold on the glass chip, which reduces the cost of the analysis.

The review analyzed literary sources and determined prospects for the development of devices and methods based on IR SPR, considered prospective materials of the sensitive element and prisms of the total internal reflection device according to the Kretschman scheme.

It was determined that, in addition to precious metals (gold and silver), conductive metal oxides ITO, ZnO, CdO:Dy have the prospect of being used as materials for manufacturing the sensitive element of the sensor. Their compliance with the requirements for materials for maintaining the SPR was analyzed. It is shown that CdO:Dy has the greatest potential due to sufficient mobility and density of charge carriers. But in practice, the most common use is gold and silver, for which it is necessary to determine the optimal thicknesses for the IR range of SPR.

Total internal reflection prisms (hereafter prisms) in SPR devices according to the Kretschman scheme are usually made of glass, but for the IR range it is advisable to consider other materials that are less sensitive to the temperature effect of the IR laser. The paper analyzes the dependence of the plasmon resonance parameters on the prism material. The possibility of using not only different brands of traditional glass, but also glass ceramics with practically zero coefficient of thermal expansion, semiconductor silicon and chalcogenide glass for the manufacture of prisms is shown.

Keywords: infrared range, surface plasmon resonance, IR sensitivity of the PPR device, PPR curve, sensitive element, materials for the sensitive element, materials for the prism, total internal reflection prism.

1. D'Orazio P. Biosensors in clinical chemistry—2011 update. *Clin. Chim. Acta.* 2011. **412**. P.1749–1761.
2. McWhirter A., Wahlstrom L., Tudos, A.J., Schasfoort R.B.M. Handbook of Surface Plasmon Resonance. 2008. RSC: Cambridge, UK.
3. Justino C.I.L., Rocha-Santos T.A., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A. Review of analytical figures of merit of sensors and biosensors in clinical applications. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2010. **29**. P. 1172–1183.
4. Erickson D., Mandal S., Yang A.H.J., Cordovez B. Nanobiosensors: Optofluidic, electrical and mechanical approaches to biomolecular detection at the nanoscale. *Microfluid. Nanofluid.* 2008. **4**. P.33–52.
5. Nguyen H., Park J., Kang S., Kim M. Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications. *Sensors.* 2015. **15**. P. 10481–10510.
6. Patching S.G. Surface plasmon resonance spectroscopy for characterisation of membrane protein–ligand interactions and its potential for drug discovery. *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* 2014. **1838**. P. 43–55.
7. Helmerhorst E., Chandler D.J., Nussio M., Mamotte C.D. Real-Time and label-free bio-sensing of molecular interactions by surface plasmon resonance: A laboratory medicine perspective. *Clin. Biochem. Rev.* 2012. **33**. P. 161–173.
8. Yanase Y., Hiragun T., Yanase T., Kawaguchi T.; Ishii K., Hide M. Application of spr imaging sensor for detection of individual living cell reactions and clinical diagnosis of type I allergy. *Allergol. Int.* 2013. **62**. P. 163–169.
9. Yanase Y., Hiragun T., Ishii K., Kawaguchi T., Yanase T., Kawai M., Sakamoto K., Hide M. Surface plasmon resonance for cell-based clinical diagnosis. *Sensors.* 2014. **14**. P. 4948–4959.
10. Kihm K.D., Cheon S., Park J.S., Kim H.J., Lee J.S., Kim I.T., Yi H.J. Surface plasmon resonance (SPR) reflectance imaging: Far-Field recognition of near-field phenomena. *Opt. Lasers Eng.* 2012. **50**. P.64–73.
11. Singh P. SPR biosensors: Historical perspectives and current challenges. *Sens. Actuators B Chem.* 2016. **229**. P. 110–130.
12. Fedorenko A., Dorozhinsky G., Dorozhinska H., Kachur N. Maslov V., Investigation of the Possibility to Use Ge p-i-n Photodiodes in Infrared SPR Sensors. *European Journal of Applied Physics.* 2021. **3**, №4. P. 38–42.
13. Аззам Р., Башара Б. Эллисометрия и поляризованный свет. М.: Мир. 1981.
14. Abeles F. Optical Properties of Thin Absorbing Films. *J. Opt. Soc. Am.* 1957. **47**. P. 473–482.
15. Otto A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z Phys.* 1968. **216**. P. 398–410.
16. Brockman J. M., Nelson B. P., Corn R. M. Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of Ultrathin Organic Films. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2000. **51**. P. 41–63.
17. Karlsson R. SPR for molecular interaction analysis: a review of emerging application areas. *J. Mol. Recognit.* 2004. **17**. P. 151–161.
18. Malmborg A. C., Borrebaeck C. A. K. BIAcore as a tool in antibody engineering. *J. Immun. Meth.* 1995. **183**. P. 7–13.

19. McMahon J. M., Schatz G. C., Gray S. K. Correction: Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. **17**. P.19670-19671.
20. Wu P. C., Kim T. H., Brown A. S., Losurdo M., Bruno G., Everitt H. O. Real-time plasmon resonance tuning of liquid Ga nanoparticles by in situ spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* 2007. **90**. P. 103119.
21. Sachet E. Transition Metal Oxides for Infrared Optoelectronics. North Carolina State University. 2015.
22. Zeman E. J., Schatz G. C. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium. *Journal of Physical Chemistry.* 1987. **91**. P. 634-643.
23. Cooper B., Ehrenreich H., Philipp H. Optical Properties of Noble Metals. II. *Phys. Rev.* 1965. **138**. P.A494.
24. Ehrenreich H., Philipp H. Optical Properties of Ag and Cu. *Phys. Rev.* 1962. **128**. P.1622.
25. Franzen S. Surface Plasmon Polaritons and Screened Plasma Absorption in Indium Tin Oxide Compared to Silver and Gold. *Journal of Physical Chemistry C.* 2008. **112**. P. 6027-6032.
26. Frutos A. G., Weibel S. C., Corn R. M. Measurements by surface plasmon resonance monitor changes in thickness or the index of refraction of ultrathin organic films on metal surfaces. *Analytical Chemistry.* 1999. **71**. P. 3935-3940.
27. Nelson B.P., Frutos A.G., Brockman J.M., Corn R. M. Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of DNA and RNA Hybridization Adsorption onto DNA Microarrays. *Anal. Chem.* 1999. **71**. P. 3928-3934.
28. Nyga P., Drachev V. P., Thoreson M. D., Shalaev V. M. Mid-IR plasmonics and photomodification with Ag films. *Applied Physics B.* 2008. **93**. P.59-68.
29. Naik G. V., Shalaev V. M., Boltasseva A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Adv. Mater.* 2013. **25**. P. 3264-3294.
30. Naik G. V., Kim J., Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited]. *Opt. Mater. Exp.* 2011. **1**. P.1090-1099.
31. Liu X. G., Kang J. H., Yuan H. T., Park J., Cui Y., Hwang H. Y., Brongersma M. L. Tuning of Plasmons in Transparent Conductive Oxides by Carrier Accumulation. *Acs Photonics.* 2018. **5**. P.1493-1498.
32. Kehr S. C., Liu Y. M., Martin L. W., Yu P., Gajek M., Yang S. Y., Yang C. H., Wenzel M. T., Jacob R., von Ribbeck H. G., Helm M., Zhang X., Eng L. M., Ramesh R. Near-field examination of perovskite-based superlenses and superlens-enhanced probe-object coupling. *Nat. Commun.* 2011. **2**. 249. P.1-9.
33. Zhong Y. J., Malagari S. D., Hamilton T., Wasserman D., Review of mid-infrared plasmonic materials. *J Nanophoton.* 2015. **9**. P. 093791.
34. Lu Z., Pan X., Ma Y., Li Y., Zheng L., Zhang D., Xu Q., Chen Z., Wang S., Qu B., Liu F., Huang Y., Xiao L., Gong Q. Plasmonic-enhanced perovskite solar cells using alloy popcorn nanoparticles. *RSC Adv.* 2015. **5**. P.11175-11179.
35. Szunerits S., Boukherroub R. Introduction to Plasmonics: Advances and Applications. Pan Stanford. 2015.
36. Kim J., Naik G. V., Gavrilenko A. V., Dondapati K., Gavrilenko V. I., Prokes S. M., Glembocki O. J., Shalaev V. M., Boltasseva A. Optical Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide—A Low-Loss Plasmonic Material: First-Principles Theory and Experiment. *Phys. Rev. X.* 2013. **3**. P. 041037.
37. Sachet E., Losego M. D., Guske J., Franzen S., Maria J. P. Mid-infrared surface plasmon resonance in zinc oxide semiconductor thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2013. **102**. P. 051111.
38. Minami T., Nanto H., Takata S. Optical Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics.* 1985. **24**. P. L605-L607.
39. Naik G. V., Boltasseva A. Semiconductors for plasmonics and metamaterials. *Phys. Stat. Sol.-Rapid Res. Lett.* 2010. **4**. P.295-297.
40. Rhodes C., Franzen S., Maria J.-P., Losego M., Leonard D. N., Laughlin B., Duscher G., Weibel S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides. *Journal of Applied Physics.* 2006. **100**. P. 054905.
41. Brar V. W., Jang M. S., Sherrott M., Lopez J. J., Atwater H. A. Highly confined tunable mid-infrared plasmonics in graphene nanoresonators. *Nano Lett.* 2013. **13**. P.2541-2547.
42. Law S., Yu L., Wasserman D. J. Epitaxial growth of engineered metals for mid-infrared plasmonics. *Vac. Sci. Tech. B, Nanotech. Microelec.: Mater., Proc., Meas. Phen.* 2013. **31**. P.03C121.
43. Sachet E., Shelton C. T., Harris J. S., Gaddy B. E., Irving D. L., Curtarolo S., Donovan B. F., Hopkins P. E., Sharma P. A., Sharma A. L., Ihlefeld J., Franzen S., Maria J. P. Dysprosium-doped cadmium oxide as a gateway material for mid-infrared plasmonics. *Nat. Mater.* 2015. **14**. P. 414-420.
44. Franzen S., Rhodes C., Cerruti M., Gerber R. W., Losego M., Maria J. P., Aspnes D. E. Plasmonic phenomena in indium tin oxide and ITO-Au hybrid films. *Opt. Lett.* 2009. **34**. P. 2867-2869.
45. Rhodes C., Cerruti M., Efremenko A., Losego M., Aspnes D. E., Maria J. P., Franzen S. Dependence of plasmon polaritons on the thickness of indium tin oxide thin films. *J. Appl. Phys.* 2008. **103**. P.093108.
46. Дорожинська Г.В., Дорожинський Г.В., Соболев В.П., Вовк В.В., Андросюк Г.М., Маслов В.П., Качур Н.В. Вплив матеріалу призми на чутливість ППП-сенсорів. *Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка.* 2020. № 55. С. 179-185.

47. Obreja P., Cristea D., Kusko M., Dinescu A. Polymer-based chips for surface plasmon resonance sensors. *Journal of Optics A Pure and Applied Optics*. 2008. 10. P. 064010.
48. Gupta G., Kondoh J. Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor. *Sens Actuators B*. 2007. **122**. P. 381–388.
49. Brahmachari K., Ray M. Effect of prism material on design of surface plasmon resonance sensor by admittance loci method. *Front. Optoelectron*. 2013. 6. P. 185–193.
50. Herminjard S., Sirigu L., Herzig H. P., Studemann E., Crottini A., Pellaux J.-P., Gresch T., Fischer M., Faist J. Surface Plasmon Resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO₂ detection in the mid-infrared range. *Opt. Express*. 2009. **17**. P. 293-303.
51. Patskovsky S., Kabashin A.V., Meunier M., Luong J. H.T. Near-infrared surface plasmon resonance sensing on a silicon platform. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004. **97**, №2–3. P. 409-414.
52. Jha R., Sharma A. K. Chalcogenide glass prism based SPR sensor with Ag–Au bimetallic nanoparticle alloy in infrared wavelength region. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2009.**11**.P. 1-7.

¹Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України
пр. Науки, 41, 03680 Київ, Україна
E-mail: natalykachur@gmail.com

Отримано 18.08.2022

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна