

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет радіоелектроніки і телекомунікацій  
(повне найменування інституту, факультету)

Кафедра мікро- та наноелектроніки  
(повне найменування кафедри)

**Пояснювальна записка**

до магістерської роботи

магістр  
(ступінь вищої освіти)

на тему Дослідження характеристик чутливих елементів оптичних сенсорів  
на основі металевих 1D-структур

Виконав: студент(ка) ІІ курсу, групи РТЗ-411м

Спеціальності

152 Метрологія та інформаційно-  
вимірювальна техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Якість, стандартизація та сертифікація

\_\_\_\_\_  
Луценко Ю. І.  
(прізвище та ініціали)

Керівник \_\_\_\_\_  
Коротун А.В.  
(прізвище та ініціали)

Рецензент \_\_\_\_\_  
Сніжной В.Л.  
(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний університет «Запорізька політехніка»  
(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет Радіoeлектроніки та телекомунікації  
Кафедра Мікро та нанoeлектроніки  
Ступінь вищої освіти магістр  
Спеціальність 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»  
(код і найменування)  
Освітня програма (спеціалізація) «Якість, стандартизація та сертифікація»  
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
мікро- та нанoeлектроніки  
Геннадій СНИЖНОЙ  
«    »    2022 року

ЗАВДАННЯ  
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТКИ

Луценко Юлії Ігорівни  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Дослідження характеристик чутливих елементів оптичних сенсорів на основі металевих 1D-структур  
керівник проекту (роботи) Коротун Андрій Віталійович, доцент, канд. фіз.-мат. наук

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «21» листопада 2022 року №394

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 09 грудня 2022 року

3. Вихідні дані до проекту (роботи) чутливі елементи сенсорів поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у вигляді 1D-структур

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) будова та застосування оптичних сенсорів на поверхневому плазмонному резонансі; розрахунки розмірної залежності спектральної чутливості сенсорів зі стриж неподібними чутливими елементами

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

## 6. Консультанти розділів проекту (роботи)

| Розділ         | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата                                                                        |                                                                                     |
|----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                |                                           | завдання видав                                                                      | прийняв виконав завдання                                                            |
| 1-2            | Коротун А.В., доцент каф. МіНЕ            |  |  |
| Нормо-контроль | Коротун А.В., доцент, канд. фіз.-мат.наук |  |  |
|                |                                           |                                                                                     |                                                                                     |
|                |                                           |                                                                                     |                                                                                     |

7. Дата видачі завдання « 24 » жовтня 2022 року.

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

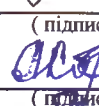
| № з/п | Назва етапів дипломного проекту (роботи)                                   | Строк виконання етапів проекту (роботи) | Примітка |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------|
| 1     | Збір і аналіз інформації про сенсори на поверхневому плазмонному резонансі | 30.09. – 11.10.                         | виконано |
| 2     | Систематизація літературних даних                                          | 12.10. – 18.10                          | виконано |
| 3     | Складання і затвердження наукового завдання                                | 19.10. – 20.10.                         | виконано |
| 4     | Формування та уточнення наукового завдання                                 | 21.10. – 22.10.                         | виконано |
| 5     | Одержання розмірних залежностей спектральної чутливості                    | 23.10. – 31.10.                         | виконано |
| 6     | Складання процедури розрахунку                                             | 01.11. – 11.11.                         | виконано |
| 7     | Одержання чисельних результатів та їх аналіз                               | 12.11. – 21.11.                         | виконано |
| 8     | Оформлення графічної частини                                               | 22.11. – 24.11.                         | виконано |
| 9     | Оформлення ПЗ                                                              | 25.11. – 30.11.                         | виконано |

Студент(ка )

Керівник проекту (роботи)

  
(підпис)

**Юлія ЛУЦЕНКО**  
(прізвище та ініціали)

  
(підпис)

**Андрій КОРОТУН**  
(прізвище та ініціали)

## АНОТАЦІЯ

ПЗ: 66 с., 14 рис., 4 табл., 60 джерел.

**Мета роботи:** дослідження розмірної залежності спектральної чутливості сенсорних чутливих елементів різної морфології.

**Об'єкт та предмет дослідження:** об'єктом дослідження виступають двошарові сферичні наночастинки, які є чутливими елементами сенсорів на поверхневому плазмонному резонансі; предметом дослідження є технічні характеристики наночастинок як чутливих елементів оптичних сенсорів.

**Методи дослідження:** розрахунково-аналітичний.

**Результати:** результатом дослідження є аналітичні вирази для спектральної чутливості сенсорних чутливих елементів у вигляді композитних наночастинок.

**Рекомендації щодо впровадження:** робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані при створенні оптичних сенсорів для застосування у хімії, біології та медицині.

**Практична цінність:** досліджено вплив розміру і складу двошарових наночастинок на технічні характеристики сенсорів на поверхневому плазмонному резонансі.

СЕНСОР, ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС,  
СПЕКТРАЛЬНА ЧУТЛИВІСТЬ, ЧАСТОТА ПОВЕРХНЕВОГО  
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ, ДВОШАРОВІ НАНОЧАСТИНКИ,  
ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ

## ЗМІСТ

|     |                                                                                            |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|     | Вступ. ....                                                                                | 6  |
| 1   | Плазмонні наносенсиори: області використання та технічні характеристики. ....              | 9  |
| 1.1 | Загальні відомості про сенсиори на поверхневому плазмонному резонансі. ....                | 9  |
| 1.2 | Фізико-технічні характеристики оптичних наносенсорів. ....                                 | 14 |
| 1.3 | Плазмонні сенсиори на основі оптоволокна. ....                                             | 29 |
|     | 1.3.1 Оптоволоконні сенсиори показника заломлення на основі локалізованого ППР. ....       | 29 |
|     | 1.3.2 Оптоволоконні сенсиори показника заломлення на основі ППР. ....                      | 32 |
| 2   | Спектральні характеристики сенсорів ППР з чутливими елементами у вигляді 1D-структур. .... | 39 |
| 2.1 | Загальні співвідношення. ....                                                              | 39 |
| 2.2 | Підхід еквівалентного сфероїда. ....                                                       | 42 |
| 2.3 | Частоти поздовжнього і поперечного поверхневих плазмонних резонансів. ....                 | 49 |
| 2.4 | Результати розрахунків та їх обговорення. ....                                             | 52 |
|     | Висновки. ....                                                                             | 59 |
|     | Перелік посилань. ....                                                                     | 60 |

## ВСТУП

Успіхи в області мікро- і нанотехнологій відкривають нові можливості для створення пристроїв малого розміру, які можна було б використовуватися для збору даних, виконання маніпуляцій і колективних задач у важко доступних місцях з високою позиційною точністю [1,2]. При цьому для повної реалізації прикладного потенціалу подібних пристроїв необхідно, щоб в їх малому розмірі містилися такі функціональні елементи: компактні джерела живлення [3], двигуни і приводи [4], датчики контролю положення [5], а також системи прийому і передачі інформації [6]. На даний момент найменші пристрої, що мають подібний набір функцій, мають розміри близько сантиметра [3,7]. Створення пристроїв істотно менших розмірів (порядку сотень мікрометрів) зустрічає ряд принципових труднощів, однією з яких є реалізація систем зв'язку пристроїв між ними та їх зовнішнім керуючим модулем.

В теперішній час сенсорика є науково-технічним напрямком, який набув бурхливого розвитку [8]. Одним із найбільш використовуваних типів сенсорів є оптичні сенсори, і, особливо, сенсори на поверхневому плазмонному резонансі (ППР) [9–11]. Такі сенсори широко використовуються в хімії, біології, медицині та екології для якісного та кількісного визначення хімічних і біологічних речовин, проведення індивідуального аналізу в домашніх умовах, зниження ризику помилки при постановці діагнозу, визначення якісних та кількісних змін середовища. Широке використання оптичних сенсорів на ППР зумовлене їх можливостями здійснювати детектування надмалої кількості речовини та адаптування до аналізу великої номенклатури різноманітних біологічних та хімічних об'єктів [12].

Відомо, що плазмони є колективними коливаннями густини заряду вільного електронного газу [13,14]. На відміну від об'ємних плазмонів (коливань електронів провідності всередині іонної ґратки кристалу),

поверхневі плазмони являють собою поверхневі електромагнітні хвилі, що поширюються в напрямку, паралельному межі поділу «метал – діелектрик», і сильно локалізовані поблизу межі поділу середовищ. В результаті такі еванесцентні хвилі є дуже чутливими до будь-яких змін граничних умов, зокрема, до адсорбції молекул на поверхні чутливого елементу сенсора. Саме ця властивість поверхневих плазмонів і дозволяє використовувати їх для детектування надмалих концентрацій хімічних сполук та біологічних об'єктів.

Крім того, локалізовані поверхневі плазмони не лише підсилюють поглинання і розсіювання світла, але і змінюють взаємодію світла і речовини на фундаментальному рівні. Можливість обмежувати світло у субхвильових масштабах спричиняє значний вплив на ефективність багатьох оптичних процесів, в яких використовуються великі значення коефіцієнта оптичної якості. Вказаний фактор, зокрема, має вирішальне значення в задачах, пов'язаних зі спектральною роздільною здатністю сенсорів і підсиленням стимульованого випромінювання.

Важливим питанням технології сенсорів на основі ППР є вибір чутливого елементу. Сучасні технології дозволяють використовувати в якості таких елементів металеві наночастинки різної геометрії. З метою оптимального (за формою, розмірами, матеріалом та морфологією) вибору наночастинок для чутливого елемента сенсора використовують таку характеристику як спектральна добротність (figure of merit – FOM) [15,16]. Внаслідок того, що простіше виявити зсув ППР для вузьких ліній, резонансний зсув відносно ширини лінії є більш вагомою мірою якості її чутливості. Тому спектральну добротність визначають як безрозмірне відношення спектральної чутливості до показника заломлення середовища (діелектричної проникності) та резонансної ширини лінії. Ця характеристика металевої наночастинки як чутливого елементу сенсора на ППР може досить складно залежати як від частоти падаючої електромагнітної хвилі, так і від розмірів самої наночастинки.

Тому метою роботи є дослідження розмірно-частотної залежності спектральної добротності металевих  $1D$ -частинок різного складу, розміру і форми з метою оптимального вибору чутливого елементу для сенсора на поверхневому плазмонному резонансі.

# **1 ПЛАЗМОННІ НАНОСЕНСОРИ: ОБЛАСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТА ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

## **1.1 Загальні відомості про сенсори на поверхневому плазмонному резонансі**

Загалом сенсор визначається як пристрій, який виявляє фізичні або хімічні зміни (наприклад, температуру, тиск, світло, концентрацію і т.д.) в навколишньому середовищі і перетворює їх на вимірювані сигнали. Прикладом історичного датчика є використання канарок у вугільних шахтах. Вони використовувалися для виявлення присутності чадного газу (CO), токсичного газу як птахів, так людей. Оскільки птахи більш чутливі до смертельних доз CO, ніж люди, працівники шахти стежили за птахом під час роботи, і якщо птах втрачав свідомість, вони знали, що настав час йти з шахти. Сьогодні цей досить жорстокий метод замінений сучасними датчиками, які мають значно більшу чутливість і швидший час реакції порівняно з канаркою.

Біосенсор – це особливий тип сенсора, який використовує біологічний реагент у сенсорній системі. Часто використовуване визначення біосенсора говорить, що це "самодостатній інтегрований пристрій, який здатний надавати специфічну кількісну або напівкількісну аналітичну інформацію за допомогою біологічного розпізнаючого елемента (біохімічного рецептора), який утримується в прямому просторовому контакті з "елементом трансдукції" [17].

Біоаналітичні системи, дехто вважає біосенсорами, тому ширшим визначенням буде "інструмент, який використовується для аналізу біомолекулярних взаємодій" [18].

Найбільш успішним та експлуатованим біосенсором є датчик глюкози. Він щодня використовується мільйонами діабетиків у всьому світі для контролю рівня глюкози у крові. Перший датчик глюкози був розроблений в 1962 Кларком і Лайоном з використанням електрода, покритого ферментом

[19]. Сучасні датчики глюкози значно менші у порівнянні з першим прототипом і засновані на ферменті глюкозооксидази, який генерує струм, що вимірюється при окисненні глюкози [20]. Сьогодні біосенсиори є важливими пристроями, що використовуються у різних галузях, включаючи моніторинг промислових процесів, контроль якості продуктів харчування, розробку ліків, аналіз навколишнього середовища та медицину й охорону здоров'я. Іншим класичним прикладом часто використовованого комерційно доступного біосенсиора є домашній тест на вагітність.

Біосенсиори складаються з двох центральних компонентів: детектора, що складається з біорозпізнаючих елементів, що використовуються для ідентифікації аналіту, і перетворювача, який перетворює біологічні взаємодії у вимірюваний сигнал. Рис. 1.1 є схематичною ілюстрацією компонентів, що використовуються в біосенсиорі.

Основна функція шару біорозпізнавання полягає у забезпеченні селективності для цікавих мішеней або аналітів. Біологічні елементи, включені в біорозпізнавальний шар, взаємодіють зі специфічними аналітами у навколишньому середовищі. Як біорозпізнаючі елементи були використані різні класи молекул, включаючи ферменти, антитіла, нуклеїнові кислоти, рецептори тощо. На додаток до специфічності, ці елементи повинні мати ряд інших важливих властивостей, щоб забезпечити високу продуктивність біосенсорного пристрою, включаючи стабільність, функціональність, доступність і, в деяких випадках, оборотність.

Перетворювач реагує на біохімічну взаємодію та перетворює його на вимірюваний сигнал. Вибір механізму перетворення залежить від сигналу, який генерується в результаті взаємодії між біорозпізнавальним елементом та аналітом. У біосенсиорах використовується велика різноманітність механізмів трансдукції, включаючи електрохімічні, механічні, теплові та оптичні. Якщо потрібна кількісна оцінка, сигнал на виході перетворювача повинен корелювати з концентрацією цікавого аналіту, де діапазон концентрації залежить від динамічного діапазону системи зондування. Багато систем

біосенсингу можуть також надавати інформацію про спорідненість зв'язування та кінетику взаємодії.

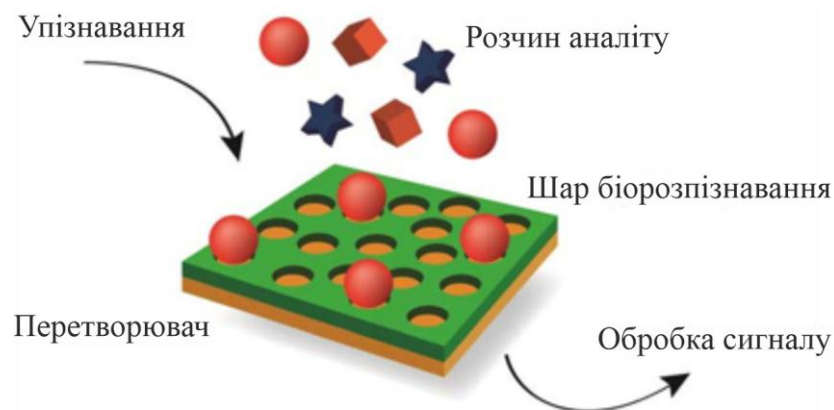


Рисунок 1.1 – Схематична ілюстрація компонентів, що використовуються у біосенсорі. Біорозпізнавальний шар виявляє специфічні аналіти зі складного розчину, а перетворювач перетворює подію зв'язування на вимірюваний сигнал

Розглядатимемо оптичну трансдукцію, де видиме світло використовувалося для виявлення сигналу. Оптичні перетворювачі пропонують широкий спектр параметрів сигналу, які можуть бути використані для виявлення, включаючи частоту, фазу, поляризацію та інтенсивність світла. Методи оптичної трансдукції можна використовувати у багатьох додатках і, зазвичай, можна побудувати з досить простих і недорогих компонентів. Оптичні волокна забезпечують мініатюризацію, а оптична візуалізація може використовуватися для мультиплексного аналізу масивів.

Біосенсори можна розділити на різні класи залежно від: типу біохімічної події, механізму перетворення або сфери застосування. Проте, загалом їх можна розділити на дві групи: ті, які вимагають маркування, і ті, які не вимагають. Безоболонкові методи, такі як метод поверхневого плазмонного резонансу ППР та кварцовий кристалічний мікробаланс (QCM), дозволяють проводити кількісний аналіз подій зв'язування молекул у режимі реального часу, у той час як зондування на основі міток вимагає нанесення

міток на біомолекули для виявлення взаємодій [21,22]. Методи з використанням міток часто дуже чутливі, але основний недолік цих методів полягає в тому, що молекулярне маркування, наприклад флуоресцентним, ферментативним або радіоактивним зондом може вплинути на функціональність молекули і викликати молекулярну агрегацію.

Більшість біосенсорів засновані на взаємодії біомолекул, пов'язаних із твердою опорою, оскільки це полегшує промивання, регенерацію реагентів, обробку та зберігання. Таким чином, відповідна хімія поверхні має вирішальне значення при виробництві біосенсорних пристроїв із високою продуктивністю. Хімія поверхні повинна забезпечувати іммобілізацію біорозпізнаючих елементів без шкоди для функціональності та водночас бути стійкою до неспецифічної адсорбції. Багато роботи було вкладено в розробку хімії поверхні як для 2D-структур на основі, наприклад, тіолів або силанів, так і для 3D-структур, таких як гідрогелі, що складаються з різних полімерів (наприклад, цукрів і етиленгліколю) [23-27]. Гідрогелі є особливо привабливими, оскільки вони можуть забезпечити сприятливе середовище для біомолекул, зберігаючи їх структуру та функціональність [28].

Сенсінг на ППР є одним із найбільш використовуваних методів біосенсінгу і широко застосовується для моніторингу та визначення характеристик біомолекулярних взаємодій у режимі реального часу без маркування. Перша демонстрація біосенсінгу на основі ППР була проведена Лідбергом та ін. у 1983 році, де вони вивчали взаємодію між антигеном та антитілом на срібній поверхні [29]. Після цієї новаторської роботи методика була комерціалізована і сьогодні використовується біохіміками, фармакологами та молекулярними біологами для визначення спорідненості зв'язування біомолекул та кінетики взаємодії [30].

Сенсори на основі ППР засновані на рефрактометричному детектуванні з використанням збудження поверхневого плазмону. Типова установка щодо експериментів по ППР-біосенсінгу за схемою Кречмана показано рис. 1.2. Поляризоване світло проходить крізь скляну призму і

повністю внутрішньо відбивається на зворотному боці тонкої металевої плівки, створюючи еванесцентне поле біля поверхні металевої плівки. При певному куті або довжині хвилі падаючого світла еванесцентне поле може збуджувати поверхневі плазмони на межі поділу між металом та середовищем зразка, що призводить до різкого зменшення відбитого світла (зверху праворуч). При зміні показника заломлення на межі поділу металів змінюються умови для збудження ППР, що призводить до зміни кута або довжини хвилі ППР (від I до II на рисунку). Це дозволяє відстежувати біомолекулярні події на поверхні металу в режимі реального часу (справа знизу). У цьому випадку один партнер по взаємодії (ліганд) іммобілізується на тонкій металевій плівці, зазвичай золотий, після чого в розчин вводиться другий партнер по взаємодії (аналіт). Зв'язування аналіту призводить до зміни показника заломлення поблизу поверхні металу, що змінює умови ППР. Це можна відслідковувати в режимі реального часу шляхом вимірювання змін у відбитому світлі, яке використовується для збудження. Сенсори на основі ППР можуть бути засновані на різних режимах вимірювання, включаючи виявлення кутових, хвильових або фазових змін.

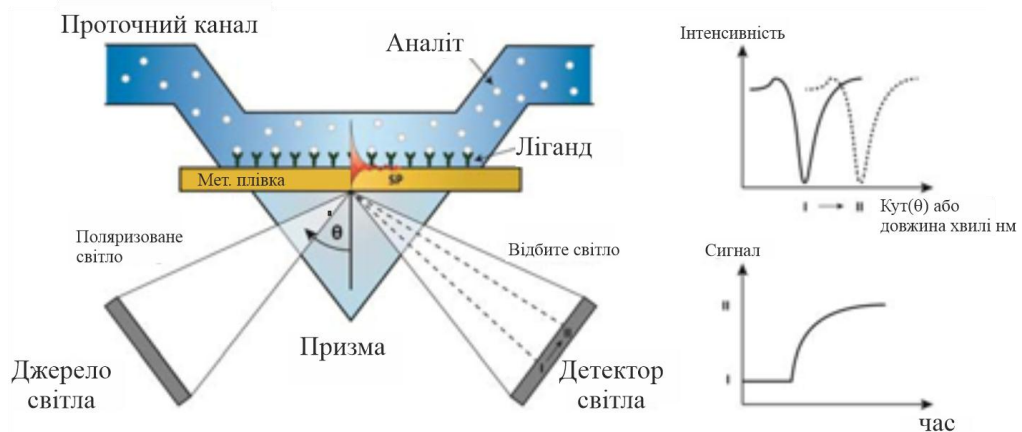


Рисунок 1.2 – Апаратура для біосенсингу за допомогою ППР на основі конфігурації Кречмана

ППР зазвичай вважається поверхнево-чутливим методом, оскільки збудження ППР створює еванесцентне поле, яке проникає у середовище зразка. Глибина проникнення визначається як відстань, де інтенсивність

електричного поля зменшується приблизно до  $1/e$  від значення безпосередньої поверхні. Будь-яка зміна RI у цій ситуації змінить умови для збудження ПП. Глибина проникнення залежить від довжини хвилі збудження та оптичних властивостей металу та навколишнього середовища та знаходиться в діапазоні 150-300 нм у більшості установок ППР. Це призводить до такого хімічного складу поверхні, що базується на полімерній 3D-матриці, яка дозволяє збільшити поверхневу концентрацію ліганду та використати весь чутливий об'єм [26].

## 1.2 Фізико-технічні характеристики оптичних наносенсорів

Загальна продуктивність біосенсора на основі ППР залежить від декількох параметрів, включаючи чутливість, роздільну здатність, динамічний діапазон та межу виявлення. Чутливість визначається як зміна відгуку сенсора ( $\partial\phi$ ) (кут, довжина хвилі або інтенсивність), що викликана зміною показника заломлення ( $\partial n$ ), яка може бути виражена як:

$$S_{\omega} = \frac{\partial\phi}{\partial n}. \quad (1.1)$$

Величина  $S_{\omega}$  – це чутливість показника заломлення, і це значення залежить від вибору довжини хвилі та кута падіння, але не залежить від режиму опитування. Чутливість показника заломлення можна розділити на два різні вирази чутливості – об'ємна та поверхнева чутливість показника заломлення. Об'ємна чутливість показника заломлення відноситься до будь-яких змін RI у всій області зондування. Проте, оскільки ППР зазвичай використовується для вивчення молекулярних взаємодій на поверхнях, де задіяна лише частина еванесцентного поля, доцільно ввести поняття поверхневої чутливості. Це відноситься до чутливості для виявлення зміни

показника заломлення, викликаного адсорбцією тонкої плівки товщиною  $d$ . Член поверхневої чутливості є особливо важливим при порівнянні ППР з датчиками на основі локалізованого ППР.

Подібно до традиційного зондування на основі ППР, наноструктури, що підтримують збудження локалізованого ППР, можуть бути використані для рефрактометричного зондування. Умови для осциляцій електронів у металевих наноструктурах та збудження локалізованого ППР залежать від діелектричних властивостей навколишнього середовища. Це дозволяє спектроскопічно виявити молекулярні взаємодії, що відбуваються в локальній близькості від металевих наноструктур (рис. 1.3). Коли енергія падаючого світла відповідає енергії збудження електронів у металі, в оптичному спектрі екстинкції можна побачити чіткий пік відомий як пік ППР. При введенні молекул, що викликають зміну показника заломлення у навколишньому середовищі, умови резонансу змінюються, що призводить до зміщення піку ППР.

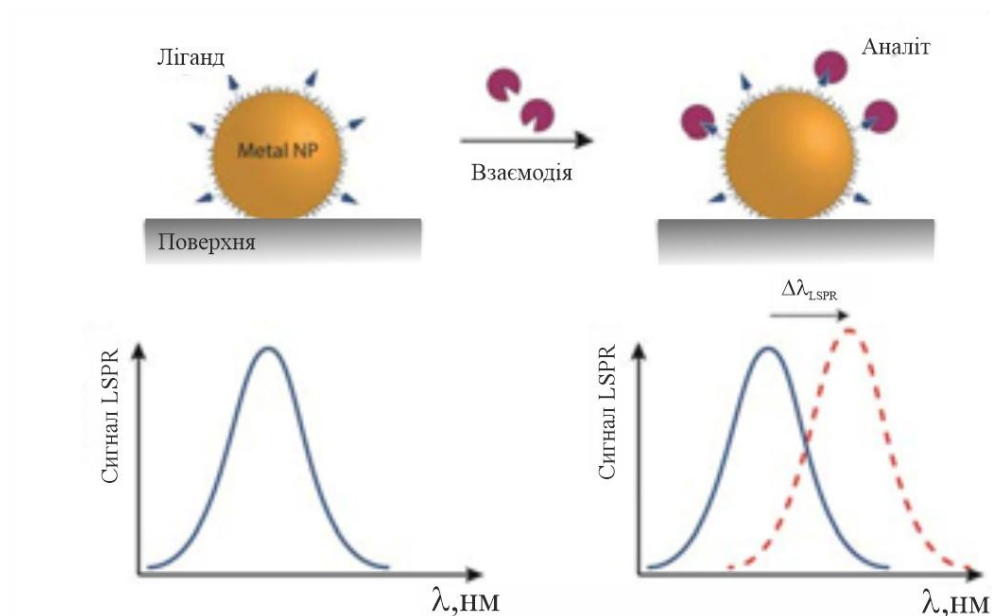


Рисунок 1.3 – Схематична ілюстрація, що показує основний принцип зондування, заснованого на рефрактометричному детектуванні. При взаємодії аналіту з лігандом на поверхні металевої наночастинки у спектрі екстинкції спостерігається зсув плазмонного піку.

Перші експерименти з біосенсингу з використанням поверхневих плазмонів, що поширюються, були проведені в 1983 році Лідбергом та ін., але минуло ще 15 років, перш ніж Енглебієн експериментально продемонстрував, що локалізовані поверхневі плаزمони також можуть бути використані для біосенсингу шляхом виявлення білкових взаємодій [29,31]. Після цього було продемонстровано безліч різних сенсорних систем на основі локалізованого ППР для виявлення великої різноманітності біомолекулярних взаємодій, таких як біотин-стрептавідин, ДНК-ДНК, антитіло-антиген тощо [32-35].

Принцип виявлення в рефрактометричному зондуванні на основі ЛППР може бути заснований на моніторингу різних спектральних змін, включаючи зміни інтенсивності, або в максимумах плазмонних піків, або на одній довжині хвилі, зміни кривизни піку, або шляхом виявлення положення піку плазмонного резонансу [33-38]. Розглядатимемо виявлення зсуву довжини хвилі плазмонного піку, оскільки цей принцип виявлення сприятливий для випадково адсорбованих наночастинок на підкладках, де покриття поверхні може варіюватися по всій поверхні. Покриття поверхні, тобто. кількість частинок, що використовуються в аналізі, впливає на інтенсивність сигналу, але положення піку плазмону не залежить від поверхневої густини частинок до тих пір, поки не відбувається міжчастинковий зв'язок.

Зондування на основі ЛППР показує великий потенціал для мініатюрного зондування і було проведено багато робіт з виявлення поодиноких наночастинок (див. [39,40] та посилання в них). Спектроскопія поодиноких наночастинок має ряд переваг, оскільки дозволяє досліджувати оптичні властивості конкретної наноструктури і те, як на них впливає геометрія частинок. Крім того, виявлення поодиноких наночастинок дозволяє реалізувати схеми мультиплексного зондування та значно знизити абсолютну межу виявлення, що необхідно для досягнення кінцевої мети чутливості, тобто розрізнення однієї молекули. Проте навіть якщо плазмонні наноструктури мають великі перерізи екстинкції, сигнал, що генерується

окремою наночастинкою, зазвичай дуже слабкий, що призводить до низького співвідношення сигнал/шум.

Рефрактометричне зондування з використанням локалізованих поверхневих плазмонів зосереджено в основному на плазмонних наноструктурах, що складаються із золота або срібла. Проте інші матеріали, такі як алюміній, мідь, платина та паладій, також виявляють плазмові властивості, які можуть бути використані в сенсорних застосуваннях [41-43]. Нещодавно було показано, що і неметалеві матеріали, такі як напівпровідникові нанокристали, виявляють плазмові властивості за рахунок підвищення концентрації носіїв заряду шляхом легування [44].

У вузькому діапазоні змін показника заломлення об'ємна чутливість RI може бути апроксимована як лінійна функція, що зв'язує зміну показника заломлення ( $\Delta n$ ) та зміщення піку ЛППР ( $\Delta \lambda_{\max}$ ):

$$\Delta \lambda_{\max} = S_{\omega} \Delta \bar{n}. \quad (1.2)$$

Отже, щоб максимізувати чутливий відгук, тобто зсув піка, який відбувається при певній зміні навколишнього показника заломлення, об'ємна чутливість показника заломлення повинна бути якомога більшою. Так, теоретичні розрахунки показали, що об'ємна чутливість показника заломлення для золотих наночастинок з плазмонним резонансом нижче 800 нм залежить тільки від положення плазмового піку. Отже, це вказує на те, що, хоча плазмонний резонанс залежить від форми та розміру наночастинок, об'ємна чутливість показника заломлення не залежить безпосередньо від геометрії частинок. Тому дві наночастинки, які мають однакову частоту ППР, але мають абсолютно різну структуру, демонструватимуть схожу об'ємну чутливість RI. Було проведено кілька досліджень з метою пошуку наночастинок з високою об'ємною чутливістю показника заломлення. Але це було зроблено лише для синтезу наночастинок, що демонструють смуги плазмонного резонансу на великих довжинах хвиль. Проте велика довжина

хвилі резонансу сама по собі не призводить до покращення чутливості. Кореляція між положенням плазмонного піку та чутливістю об'ємного показника заломлення була підтверджена експериментально. Чутливість показника заломлення була досліджена для великої різноманітності золотих наночастинок з різними плазмонними частотами, отримано чітку лінійну залежність між положенням резонансу плазмонного піку та об'ємною чутливістю показника заломлення (рис. 1.4). Проте важливо відзначити, що ця кореляція справедлива лише для дисперсних наночастинок у розчині.

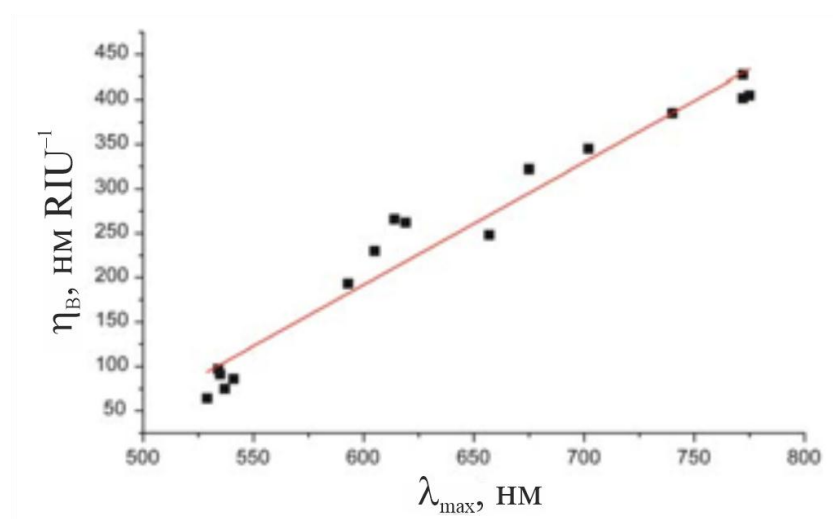


Рисунок 1.4 – Експериментально отримані значення об'ємної чутливості RI для різних типів золотих наночастинок, побудовані залежно від спектрального положення піку плазмонного резонансу

Крім того, кореляція між частотою плазмону та об'ємною чутливістю RI не застосовна при порівнянні наночастинок, що складаються з різних матеріалів. Наприклад, наночастинки срібла демонструють плазмові смуги, розташовані на більш коротких довжинах хвиль порівняно з наночастинками золота, але, незважаючи на це, вони демонструють більшу об'ємну чутливість показника заломлення. Це можна пояснити різними діелектричними властивостями цих матеріалів. Незважаючи на сприятливу чутливість показника заломлення, наночастинки срібла є хімічно нестабільні як у повітрі, так і у водному середовищі, що обмежує їхнє практичне застосування.

У табл. 1.1 наведено деякі експериментально отримані властивості всіх структур металевих наночастинок. Найбільша об'ємна чутливість RI спостерігається для срібних нанопризм із золотим покриттям.

Оскільки плазмонні матеріали дають піки у спектрі екстинкції, зручно аналізувати дані зондування на основі спектральних змін, що відбуваються для цих піків. Проте, оскільки спектроскопічні вимірювання дають лише відносну інтенсивність екстинкції світла на різних довжинах хвиль, отримані дискретні дані необхідно перетворити на параметр, який може точно охарактеризувати результат зондування. Якщо інтенсивність вимірюється і порівнюється для однієї довжини хвилі, то потрібно досить невелика подальша обробка сигналу, але зазвичай необхідно включити в аналіз даних велику спектральну область. Як обговорювалося вище, чутливість показника заломлення визначається шляхом визначення або довжини хвилі, або зсуву інтенсивності максимуму плазмонного піку, що відбувається при зміні показника заломлення поблизу наноструктур. Проте визначення максимуму плазмонного піку вимагає математичного розрахунку, який залежить від ширини плазмонного піку та інтенсивності сигналу, або, точніше, від рівня шуму в сигналі. Тому для справедливого порівняння різних плазмонних наноструктур необхідно ввести термін, що включає роздільну здатність, оскільки ширина піку може значно відрізнятися. Це спричинило введення нового параметра, відомого як спектральна добротність (FOM), який включає як спектральну чутливість, так і роздільну здатність. Отже, FOM визначається як відношення об'ємної чутливості RI до ширини піка:

$$FOM = \frac{S_{\omega}}{FWHM}, \quad (1.3)$$

де FWHM – скорочення від full-width-half-maximum і визначається як ширина (в нм) плазмового піку на половині його максимального значення (або ефективна швидкість релаксації  $\gamma_{eff}$ ).

Таблиця 1.1 – Фізичні властивостей металевих наночастинок

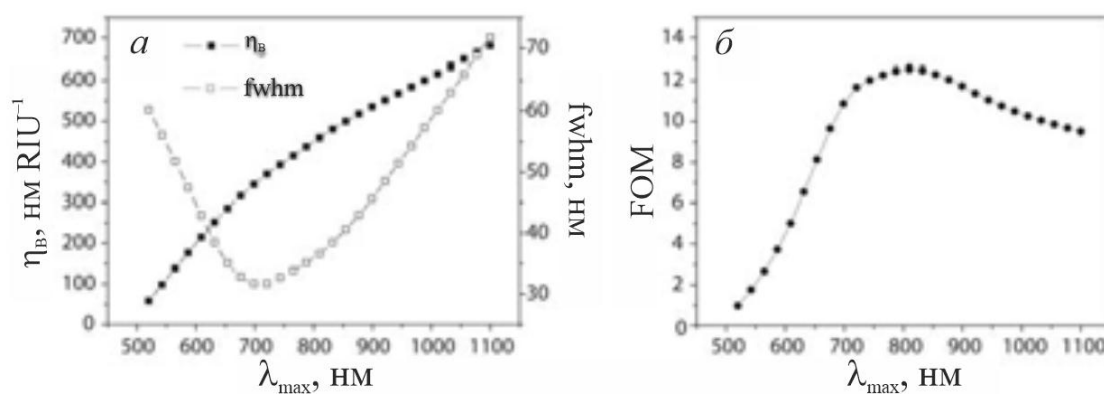
|                                                                                     | Геометрія                          | Розмір,<br>нм | $\lambda_{\text{LSPR}}$ , нм | $\eta_{\text{B}}$ , нм RIU | FOM |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------------------|----------------------------|-----|
|    | Золота<br>наносфера                | 25            | 525                          | 60                         | 1.2 |
|    | Золота<br>наносфера                | 50            | 532                          | 80                         | 1.5 |
|    | Золота<br>наносфера                | 100           | 578                          | 180                        | 1.6 |
|    | Позолочене<br>срібло<br>нанопризма | 30-40         | 660                          | 425                        | 3.0 |
|   | Срібна<br>наносфера                | 35            | 398                          | 144                        | 3.0 |
|  | Срібний<br>нанокуб                 | 40            | 444                          | 158                        | 3.3 |
|  | Срібна<br>нанопластинка            | 30-40         | 552                          | 315                        | 3.6 |
|  | Золотий<br>нанокуб                 | 40            | 535                          | 91                         | 2.0 |
|  | Увігнутий<br>золотий<br>нанокуб    | 50            | 615                          | 266                        | 2.6 |
|  | Золотий<br>нанострижень            | 65x20         | 740                          | 385                        | 3.6 |
|  | Золота<br>нанопризма               | 50-60         | 775                          | 405                        | 3.8 |

Як вказувалося раніше, об'ємна чутливість РІ зазвичай залежить від спектрального положення піку плазмонного резонансу. Проте зміщення положення піку ЛППР в інфрачервону область може призвести до значного розширення піку плазмону через ефекти дефазування і радіаційного загасання. Отже, збільшення значення FOM не очікується для довгих хвиль, оскільки більш висока об'ємна чутливість РІ компенсуватиметься ширшим плазмовим піком, тобто великим значенням FWHM. Таким чином, зсув положення ЛППР в ІЧ області збільшить чутливість, але зменшить розрізнення і, отже, не дасть додаткового поліпшення характеристик зондування. Це також привабливо з практичного погляду.

Мотивовані вищевикладеною проблемою Отте і Сепульведа розраховували оптимальну спектральну область, в якій значення FOM є максимальним. Вони використовували дипольне наближення для розрахунку оптичного відгуку і РІ чутливості золотих еліпсоїдних наночастинок, змінюючи співвідношення сторін, але зберігаючи об'єм постійним. Вони отримали майже лінійне збільшення об'ємної чутливості РІ зі збільшенням довжини хвилі в положенні піку ЛППР (рис. 1.5, *а*). Проте при  $\lambda_{\text{max}} \sim 700$  нм спостерігався чіткий мінімум значення FWHM. Розрахувавши співвідношення між чутливістю та значенням FWHM, було отримано максимальні значення FOM у спектральній ділянці між 700 і 900 нм (рис. 1.5, *б*). Ці розрахунки ясно показують, що довші резонансні хвилі можуть призвести до нижчих значень FOM.

Оскільки рефрактометричне зондування засноване виключно на виявленні змін показника заломлення, будь-яка зміна показника заломлення в межах чутливого об'єму призведе до зміни вихідного сигналу, який використовується для виявлення. Таким чином, щоб максимізувати чутливість, ефективна зміна показника заломлення, спричинена, наприклад, введенням біомолекули в зондуючий об'єм, має бути якомога більшою. Отже, більшого відгуку буде досягнуто шляхом виявлення молекул, які дають більший відгук показника заломлення, або шляхом зменшення показника

заломлення навколишнього середовища в межах чутливого об'єму перед введенням цільових молекул. Наприклад, додавання біомолекулярного шару ( $n \sim 1,46$ ), що займає весь чутливий об'єм, дасть у 3,5 рази вище відгук, якщо повітря ( $n \sim 1,0$ ) є навколишнім середовищем, а не вода ( $n \sim 1,33$ ), припущенні лінійного відгуку. Проте, з практичних причин, виявлення біомолекул зазвичай проводиться у рідині. Таким чином, найбільший відгук досягається, коли навколишнє середовище поблизу поверхні наночастинки повністю заміщене цільовими молекулами.



*a* – об'ємної чутливості показника заломлення та значення FWHM для еліпсоїдальних золотих наночастинок з різним співвідношенням сторін;  
*б* – FOM, розрахованого за співвідношенням між об'ємною чутливістю показника заломлення та значенням FWHM

Рисунок 1.5 – Залежності від довжини хвилі

Відомо що прив'язка наночастинок до твердої підкладки має багато переваг при виявленні біомолекулярних взаємодій. Проте, одним із очевидних недоліків є те, що підкладка знижує чутливість показника заломлення у наноплазмонній рефрактометричній сенсорній системі. При введенні підкладки у безпосередню близькість від металевих наночастинок вона займатиме певний простір у чутливому об'єм наночастинок, тим самим виключаючи можливість виявлення будь-яких змін показника заломлення у

цій області. Отже, вплив підкладки на чутливість показника заломлення залежить від того, скільки місця займає підкладка. Це відомо як ефект підкладки та пов'язано з площею поверхні наночастинок, яка знаходиться у безпосередньому контакті з підкладкою.

Ефект підкладки може бути оцінений за допомогою наближення ефективного середовища, яке використовується для розрахунку ефективного значення  $\bar{n}_{\text{eff}}$  навколо структури з конкретним матеріалом, наприклад металевою наночастинкою.

$$\bar{n}_{\text{eff}} = X_A \bar{n}_s + (1 - X_A) \bar{n}_d, \quad (1.4)$$

де  $X_A$  – частина площі поверхні, пов'язаної з підкладкою, а  $\bar{n}_s$  і  $\bar{n}_d$  – показники заломлення підкладки та навколишнього середовища відповідно. Це схематично показано рис. 1.6, де золотий нанокуб іммобілізований на підкладці, де одна сторона нанокуба (1/6) перебуває у прямому контакті з підкладкою, тобто.  $X_A = 0,167$ . Таким чином, очікується, що об'ємна чутливість показника заломлення металевого нанокуба буде зменшена приблизно на 17% при іммобілізації поверхні з використанням наближення ефективного середовища. Експерименти з визначення чутливості підтверджують, що це наближення є ефективним способом оцінки впливу поверхні на об'ємну чутливість металевих наночастинок до показника заломлення. Проте потрібно зазначити, що це наближення не так добре підходить для оцінки поверхневого ефекту для складних систем.

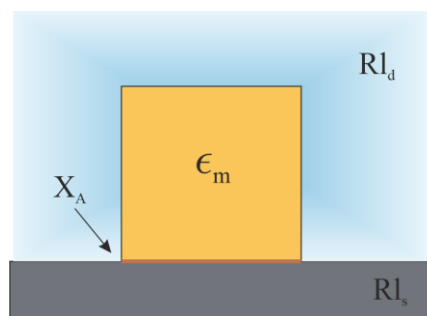


Рисунок 1.6 – Схематична ілюстрація золотого нанокуба, що іммобілізується на твердій опорі з площею поверхневого контакту  $X_A$

Якщо матеріал підкладки має більш високе значення показника заломлення, ніж оточуюче середовище ( $\bar{n}_s > \bar{n}_d$ ), положення піку плазмонного резонансу буде зміщено в червоний, оскільки ефективний показник заломлення навколо наночастинок збільшиться. Величина цього зсуву також залежатиме від частини площі поверхні, що контактує з підкладкою, оскільки це впливає на ефективний показник заломлення навколо частинок.

Крім того, введення підкладки з більш високим значенням показника заломлення може спричинити перерозподіл електромагнітного поля навколо наночастинок, зміщуючи його у бік та в середину підкладки. Це збільшить вплив підкладки на чутливість, оскільки зміни показника заломлення не можуть бути виявлені у цьому електромагнітному полі. Проте цей ефект можна мінімізувати, зменшивши показник заломлення підкладки, тому що у цьому випадку більша частина електромагнітного поля припадатиме на доступну сенсорну область. Зокрема, ефект підкладки може бути зменшений для наноплазмонних структур при використанні в якості підкладок тефлону, який має низьке значення показника заломлення ( $\bar{n} = 1,32$ ).

Інший очевидний ефект, викликаний іммобілізацією наночастинок на підкладці, полягає у тому, що поверхня, доступна біофункціоналізації на наночастинках, зменшується, тобто максимальна кількість молекул, що розпізнають, зменшується. Отже, це впливає на загальну ефективність зондування, оскільки менша кількість аналітів може взаємодіяти з молекулами, захопленими в зоні зондування, тим самим зменшуючи максимальний відгук.

Також потрібно зазначити, що для досягнення максимальної чутливості в рефрактометричних сенсорних системах на основі поверхнево-пов'язаного наноплазмонного матеріалу площа контакту з підкладкою повинна бути мінімізована, а показник заломлення підкладки має бути якомога нижче.

До цього часу обговорювалася лише об'ємна чутливість показника заломлення наночастинок, яка стосується змін показника заломлення у всьому чутливому об'ємі. Проте у багатьох сенсорних програмах використовується лише частина чутливого об'єму. Тому важливо також розглянути, як чутливість показника заломлення змінюється на відстані від поверхні металу, тобто. як електромагнітне поле поширюється у оточуючому середовищі. Для металевих наночастинок електромагнітне поле, яке створюється при збудженні ППР, сильно локалізовано поблизу наночастинок, де довжина пробігу плазмону вважається рівною  $\sim 10-20$  нм (рис. 1.7). Проте важливо відзначити, що розподіл поля може значно змінюватись для різних наноструктур, а також навколо однієї наночастинки. Було показано, що чутливість показника заломлення може бути значно збільшена в областях, де підсилено електромагнітне поле. Таким чином, якщо молекулярне детектування може бути спрямоване на ці специфічні гарячі точки, загальна чутливість може бути значно збільшена. Проте це дуже складно реалізувати практично.

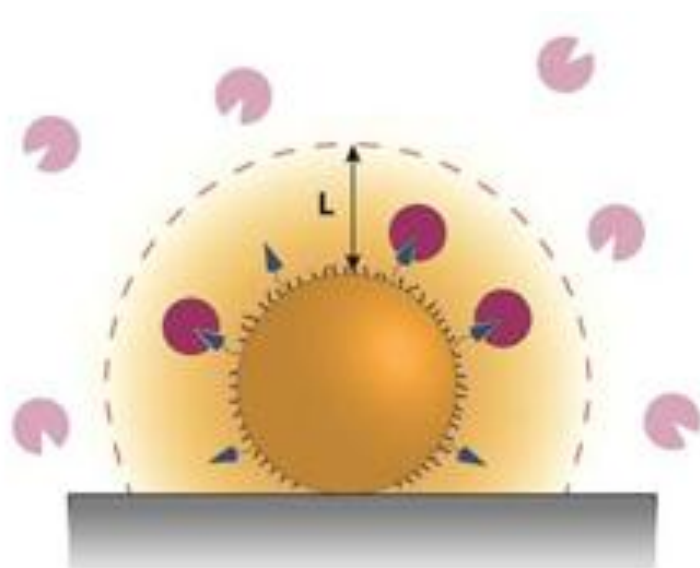


Рисунок 1.7 – Об'єм зондування сильно локалізований поблизу металевих наночастинок і залежить від довжини пробігу плазмону.

Замість того, щоб кількісно визначити зв'язування конкретної молекули, набагато зручніше розглянути адсорбцію одного молекулярного шару на поверхні металевої наноструктури. Якщо вважати, що електромагнітне поле експоненціально згасає від поверхні частинки, зсув спектральної довжини хвилі, який виникає, коли до металевої наноструктури додається тонка плівка, можна оцінити за допомогою такого виразу:

$$\Delta\lambda_{\max} = \bar{n}_b \Delta\bar{n} \left( 1 - e^{-\frac{2d}{L}} \right), \quad (1.5)$$

де  $\bar{n}_b$  – загальна чутливість показника заломлення,  $\Delta\bar{n}$  – різниця в показниках заломлення між навколишнім середовищем та адсорбованим матеріалом,  $d$  – товщина адсорбованої плівки,  $L$  – довжина загасання електромагнітного поля. Цей вираз значною мірою визначається на основі емпіричних вимірювань, але він забезпечує пристойну апроксимацію максимальної реакції сприйняття, яку можна отримати при молекулярній адсорбції. З рівняння (1.5) очевидно, що зсув піку може бути максимізований шляхом збільшення або об'ємної чутливості показника заломлення, або індукованої зміни показника заломлення, а також шляхом оптимізації товщини адсорбованої плівки та довжини загасання пробігу плазмону.

Оскільки фактичну довжину розпаду пробігу плазмону важко визначити експериментально, доцільніше використовувати поняття про відстань сприйняття, тобто середню відстань від поверхні металевої наноструктури, де можна виявити зміну показника заломлення. Відстань сприйняття від численних металевих наноструктур було експериментально досліджено з використанням різноманітних покриттів поверхневого шару, включаючи полімери, кремнезем, або алканетіоли.

Дослідники повідомляють що відстань сприйняття складає близько 20-30 нм. Отже, молекули, які знаходяться на відстані більшої за відстань сприйняття, тобто за межі чутливого об'єму, не викличуть зсув положення

ППР. Таким чином, щоб максимізувати реакцію сприйняття, потрібно оптимізувати об'єм сприйняття, таким чином щоб він включав лише молекулярні події, які мають бути виявлені.

Шари поліелектролітів можна використовувати для порівняння відстані сприйняття між металевими наночастинками та звичайним ППР, заснованим на поширенні поверхневих плазмонів. Показано, що відстань спрацьовування локалізованого ППР значно менша у порівнянні з ППР (приблизно на порядок), проте чутливість для виявлення змін показника заломлення поблизу поверхні металу може бути вищою для датчиків на основі локалізованого ППР у порівнянні з датчиками на основі ППР. Інші дослідники повідомляють про подібну ефективність двох схем зондування при виявленні молекулярних подій поблизу поверхні металу. Продуктивність є порівняною, оскільки об'єм зондування навколо наноструктур краще відповідає об'єму молекулярної взаємодії у порівнянні із звичайним зондуванням на основі ППР

Виявлення малих аналітів з низькою молекулярною масою є проблематичним при традиційному зондуванні на основі ППР, оскільки індукована зміна показника заломлення мала у порівнянні з великим фоновим сигналом, тому ретельна підготовка зразка і віднімання фону надзвичайно важливі для досягнення відгуку, що фіксується. Оскільки чутливий об'єм системи на основі локалізованого ППР є малим, фоновий сигнал, також відомий як об'ємний відгук, може бути значно зменшений в порівнянні з системами на основі ППР. Таким чином, сенсинг на основі локалізованого ППР має великий потенціал для виявлення малих молекул, оскільки об'ємний внесок значно нижчий, а індукована зміна RI не пригнічується фоновим шумом. Деякі дослідники змогли виявити біотин (244 Da) замість стрептавідину, використовуючи локалізовані поверхневі плаزمони, збудженні у золотих нанострижнях. Також за допомогою ППР-детектування було продемонстровано дослідження конформаційних змін білків.

Висока локалізація чутливого об'єму навколо металевих наноструктур не тільки вигідна, але й обмежує використання великих розпізнаючих молекул, а також застосування різних хімікатів для функціоналізації поверхні, таких як декстранова матриця, що добре зарекомендувала себе, і часто використовується в біосенсорах на основі ППР. Наприклад, при введенні одного з найбільш часто використовуваних біорозпізнавальних елементів – антитіл – на поверхню металевої наночастинки, вони займатимуть більшу частину чутливого об'єму, тим самим значно знижуючи чутливість аналіту. Таким чином, переважно використовуються невеликі біорозпізнавальні елементи, такі як фрагменти антитіл або пептиди в зондуванні на основі ЛППР, щоб повністю використовувати невелику зону зондування навколо металевих наноструктур.

Сенсорний пристрій, створений для виявлення специфічних аналітів у складному середовищі, має бути стійким до небажаних молекулярних взаємодій. Зазвичай існує три різні типи взаємодій, яких необхідно уникати: неспецифічне зв'язування інших молекул, присутніх у зразку, безпосередньо з поверхнею наночастинки або у безпосередній близькості від неї; зв'язування інших молекул з біорозпізнавальним елементом, тобто. проблема зі специфічністю; аналіт, що представляє інтерес, може сам неспецифічно зв'язуватися безпосередньо з поверхнею частинки або в безпосередній близькості від неї. Всі описані вище події зв'язування приведуть до хибно-позитивної відповіді. Таким чином, мінімізація небажаного молекулярного зв'язування має вирішальне значення для досягнення високої ефективності зондування. Проте через невеликий чутливий об'єм навколо плазмонних наноструктур можливість включення різних поверхневих хімікатів з низьким рівнем неспецифічного зв'язування, наприклад, ланцюгів ПЕГ або декстранової матриці, вкрай обмежена, оскільки така модифікація займатиме майже весь чутливий об'єм.

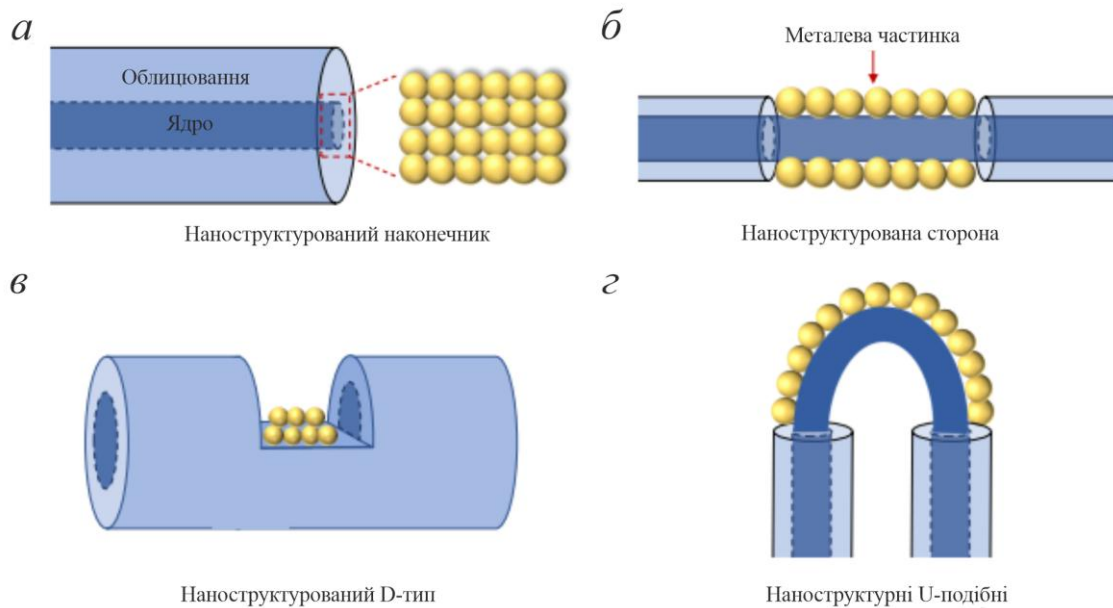
### **1.3 Плазмонні сенсори на основі оптоволокна**

Технологія оптичного волокна швидко розвивалася у 1970-х роках, що стимулювало розвиток сучасного волоконного зв'язку [45]. Крім напрямку світлової хвилі в оптичних волокнах, світло, що поширюється, може взаємодіяти із зовнішнім середовищем, що призводить до зміни оптичних сигналів; таким чином, оптичні волокна також використовувалися як сенсорні компоненти. В останні роки волоконно-оптичним датчикам приділяється велика увага завдяки їх перевагам, таким як несприйнятливість до електромагнітних перешкод, швидкий відгук, мала вага та довговічність у суворих умовах тощо. Щоб ще більше підвищити ефективність розпізнавання волокон, дослідники революціонізували структурний дизайн та інтеграцію матеріалів до оптичних волокон. Розглянемо застосування волоконно-оптичних структур ППР для хімічних сенсорів. Плазмонні волоконні датчики можуть не тільки покращити характеристики звичайних волоконних датчиків за рахунок структур із ППР та ЛППР, але також дозволяють використовувати невеликі чутливі елементи, спрощену оптичну конструкцію та дистанційне зондування.

#### **1.3.1 Оптоволоконні сенсори показника заломлення на основі локалізованого ППР**

Репрезентативною конфігурацією оптичних волокон є скляна серцевина з високим показником заломлення, оточена матеріалами оболонки з низьким показником заломлення. Ця структура гарантує, що хвиля, що поширюється, може бути захоплена всередині серцевини волокна без витікання назовні. Відповідно до номерів мод, що підтримуються, оптичне волокно можна розділити на одномодове волокно і багатомодове волокно (MMF), і зазвичай MMF має більший радіус серцевини. Щоб зв'язати

напрямну хвилю з поверхневими плазмонами, необхідно змінити структуру волокон [46], як показано на рис. 1.8. Подібно до плазмонних датчиків на основі метаструктури, методи вимірювання, що використовуються в плазмонних волоконних датчиках, включають і фазові вимірювання, в яких найчастіше використовується метод резонансного контролю за довжиною хвилі.



*а* – плазмонні наноструктури на кінчику волокна;

*б* – бічна стінка волокна;      *в* – волокно D-типу,

*г* – волокно U-подібної форми

Рисунок 1.8 – Схема типових структур, які використовуються для волоконно-оптичних датчиків локалізованого ППР

Збудження локалізованого ППР у металевих НЧ реалізується за рахунок близькозв'язку на торці або бічній стінці оптичного волокна. Торець оптичного волокна є привабливою платформою, оскільки він має переваги поєднання світла у вільному просторі та дистанційного керування світлом. Найбільш поширені структури на кінчику волокна включають масиви металевих НЧ та металеві наноотвори (NH), де було продемонстровано масив наноотворів на торці волокна з чутливістю 559 нм/RIU. У хвилеводній

структурі, що поширюється, відбувається витік загасаючого поля з серцевини волокна і сполучення з НЧ, що підвищує чутливість волоконного датчика в порівнянні з оголеним. Цао та ін [47] іммобілізували два види НЧ золота (наносфери та нанострижні) на поверхні оптичного волокна без оболонки. Чутливість становить 914 нм/RIU та 601 нм/RIU для наносфер та наностержнів відповідно. Волоконні датчики локалізованого ППР, про які повідомляється у цій роботі, економічно вигідні у виробництві; таким чином, вони потенційно одноразові після одноразового використання, що дозволяє уникнути перехресного забруднення. Для волоконно-оптичних датчиків локалізованого ППР D типу було запропоновано золоті нанозірки з п'ятьма відгалуженнями у пластиковому оптичному волокні і виміряна чутливість склала 580 нм/RIU. Сонг зі співавторами [48] досліджували дві форми НЧ (трикутну та сферичну), нанесені на U-подібні волокна, і виявили, що характеристики трикутного датчика НЧ срібла вище, ніж у сферичних структур з чутливістю 1116,8 нм/RIU. Типові характеристики сприйняття показника заломлення різних волоконних структур із локалізованим ППР узагальнено в табл. 1.2, з якої видно, що U-подібні волоконні сенсори з локалізованим ППР демонструють більшу чутливість, ніж у інших структурованих волокон.

Таблиця 1.2 – Експериментальні характеристики для волоконних датчиків показника заломлення на локалізованому ППР.

| Структура<br>волокна  | Плазмонні<br>структури | Вимірювання           | S nm/RIU |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| MMF кінчик            | Au NHs                 | зсув довжини<br>хвилі | 487      |
| торець<br>волокна     | Au NHs                 | зсув довжини<br>хвилі | 420±83   |
| наконечник<br>волокна | Ag NPs                 | зсув довжини<br>хвилі | 387      |

|                      |                      |                        |              |
|----------------------|----------------------|------------------------|--------------|
| без оболонки<br>ММФ  | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 914          |
| без оболонки<br>ММФ  | Au nanorods          | зсув довжини<br>хвилі  | 771          |
| конічне<br>волокно   | Ag NPs               | зміна<br>інтенсивності | 1.80 AU/RIU* |
| конічне<br>волокно   | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 51 nm/RIU    |
| Волокно D-<br>типу   | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 3074         |
| Волокно D-<br>типу   | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 580          |
| U-подібне<br>волокно | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 1198         |
| U-подібне<br>волокно | Ag NPs               | зсув довжини<br>хвилі  | 1116.8       |
| U-подібне<br>волокно | Au NPs +<br>graphene | зсув довжини<br>хвилі  | 1251.44      |
| U-подібне<br>волокно | Ag NPs +<br>graphene | зсув довжини<br>хвилі  | 700.3        |

\* AU означає одиницю поглинання.

### 1.3.2 Оптиковолоконні сенсори показника заломлення на основі ППР

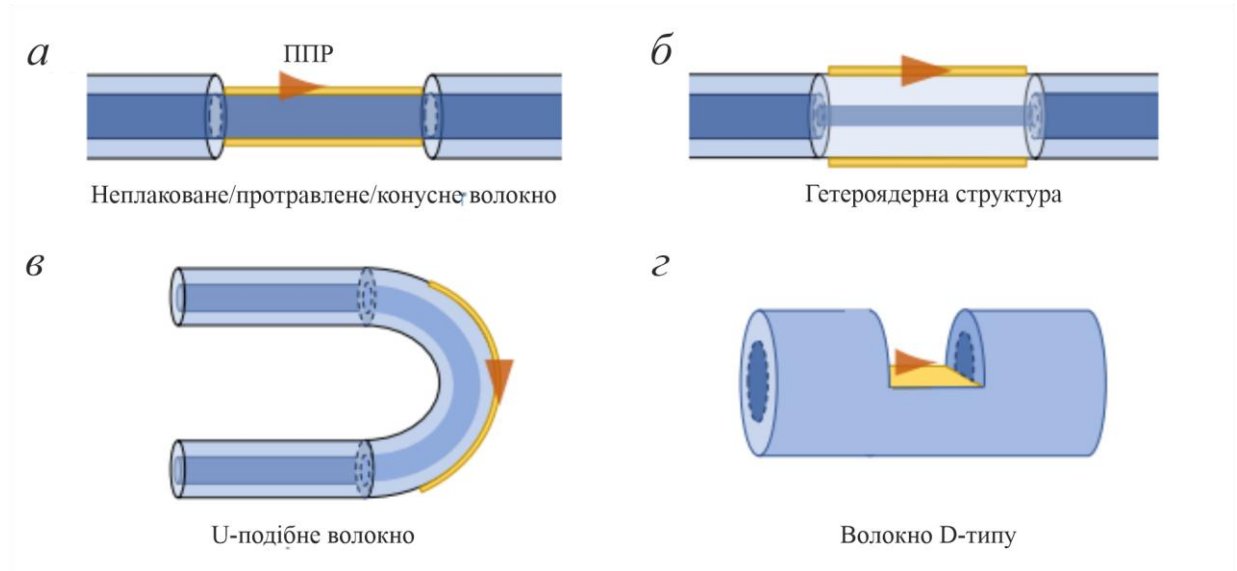
На відміну від волокна з локалізованим ППР, збудження ППР вимагає узгодження імпульсів; таким чином, важливою є оптична дисперсія волоконного хвилеводу. Типова дисперсія ППР може бути записана як

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\bar{n}_a^2 \epsilon_m}{\bar{n}_a^2 + \epsilon_m}}, \quad (1.6)$$

де  $\bar{n}_a$  позначає показник заломлення аналіту. Поширення світла у волокні засноване на повному внутрішньому відбиванні, і коли постійна поширення дорівнює  $k_{spp}$ , можна ефективно збуджувати ППР, що дуже схоже на конфігурацію Кречмана. Порівняно з датчиками ППР на основі призми, структури ППР з оптичним волокном мають переваги більш простого налаштування та меншого об'єму. Зазначимо, що оптичні волокна мають циліндричну форму, а оптичні моди мають тривимірне оптичне поле, що просторово змінюється; таким чином, тільки частина енергії всередині ядра може бути пов'язана з режимом ППР [49]. В цілому, конструкція волоконно-оптичних датчиків ППР включає в основному два етапи: перший це зміна форми волокна, наприклад видалення оболонки, згинання волокна і шліфування сторони волокна або кінчика волокна під певним кутом; другий етап – металеве покриття [50]. Перший крок підтримує зникаюче поле, що виходить із серцевини волокна, щоб збудити моду ППР, останній крок значно посилює взаємодію світла з речовиною.

Деякі типи волоконно-оптичних датчиків ППР з модифікованою геометрією показані на рис. 1.9. Зокрема, на рис. 1.9, а показано плазмонне волокно без оболонки, і це гібридне волокно без оболонки є першим описаним хімічним датчиком. Конічні волокна можуть бути отримані методами нагрівання та розтягування зі стандартного оптичного волокна. Дін та ін [51] продемонстрували SPR-датчик на основі конічного волокна без серцевини з високою чутливістю 2278,4 нм/RIU в діапазоні RI 1,33-1,391. Як показано на рис. 1.9, б, гетероструктура волокна містить одномодове волокно між двома ММФ. Через невідповідність сердечника енергія сердечника буде просочуватися та взаємодіяти з поверхневою металевою плівкою. Лю та ін [52] відполірували традиційну структуру з гетероядром до форми круглого

зрізаного конуса. Довжина хвилі ППР варіювалася в залежності від кута полірування. Вони реалізували двоканальне зондування з чутливістю 1980,77 нм/RIU та 4057,69 нм/RIU відповідно.



*a* – неплаковані/протруєні/конічні волокна;

*б* – волокна з гетероструктурою серцевини;

*в* – волокна U-подібної форми;      *г* – волокна D-типу.

Рисунок 1.9 – Схеми різних волоконно-оптичних датчиків ППР із зміненою геометрією

Найпростіший спосіб вилучення світлового поля всередині серцевини – це вигин волокна, як показано на рис. 1.9, *в*. Аркас та ін [53] представили U-подібний пластиковий волоконний біосенсор із золотим покриттям для виявлення бактерій *E. coli*. Було досліджено модуляцію інтенсивності в U-подібному волокні за допомогою ППР золота та втрати на вигині. Для зондів із золотим покриттям 70 нм і 100 нм ефект ППР був переважним, і була виявлена концентрація бактерій всього  $1,5 \times 10^3$  колонієутворюючих одиниць (КОЕ)/мл. Волокно D-типу зазвичай виготовляється методом бічного полірування, щоб оголити серцевину волокна та покращити загасання поверхневого поля. При нанесенні металевої плівки на плоску поліровану область, поверхневий плазмон може бути збуджений певною поляризацією

світла (рис. 1.9, *з*). Донг та ін [54] запропонували датчики SPR на основі маломодового волокна (FMF) D-типу з високою чутливістю до 4903 нм/RIU та FOM 46,1/RIU. Вони стверджували, що в поєднанні з методом мультиплексування мод FMF-SPR датчики можна використовувати для високопродуктивного біохімічного аналізу. Цао та ін [55] продемонстрували низькоіндексне полімерне волокно D-типу з SPR, яке мало рекордно високу чутливість 22779 нм/RIU при 1,3350.

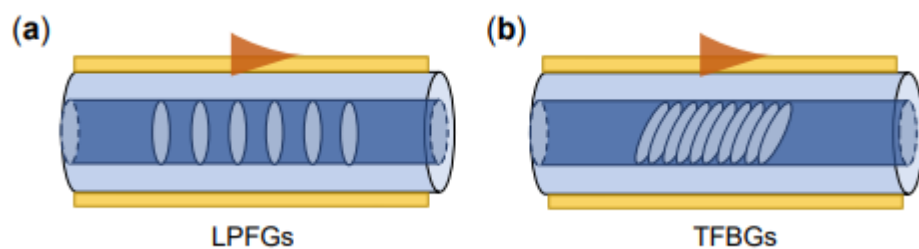
Волокнисті структури, розглянуті вище, можуть страждати від механічної крихкості через видалення оболонки волокна або зменшення діаметра волокна. Вбудовані волоконно-оптичні ґратки можуть вирішити цю проблему. У волоконних ґратках показник заломлення серцевини волокна вздовж осі поширення періодично змінюється, як показано на рис. 1.10. Традиційним методом виготовлення ґраток є інтерференція УФ-лазера, а пізніше були розроблені інші методи з використанням фазової маски та прямого запису за допомогою фемтосекундного лазера. Резонансна довжина хвилі однорідного ОРГ дорівнює:

$$\lambda_m = (n_{eff}^{co} - n_{eff}^{cl(m)})\Lambda, \quad (1.7)$$

де  $\lambda_m$  – резонансна довжина хвилі моди оболонки  $m$ -го порядку,  $n_{eff}^{co} - n_{eff}^{cl(m)}$  позначає ефективну різницю між серцевиною і модою оболонки  $m$ -го порядку,  $\Lambda$  – період ґратки. У резонансних умовах світлова хвиля передається від ядра до оболонки та ефективно збуджує режим ППР.

Для передачі світлового поля від серцевини волокна до оболонки волоконні ґратки з великим періодом можуть забезпечити узгоджений зворотний вектор, як показано на рис. 1.10, *а*. Похилі волоконні бреггівські ґратки є ще однією важливою волоконною структурою, як показано на рис. 1.10, *б*. Їх чудові характеристики, що відрізняють їх від волоконних бреггівських ґраток, полягають у куті нахилу ґратки, який на додаток до

бреггівського відбивання призводить до численних резонансних зв'язків мод оболонки. Оскільки на відбиту моду Брегга можуть впливати лише ефекти температури та деформації, які можуть бути спектрами самореференсу, сенсори на похилих волоконних брегівських ґратках демонструють невелику перехресну чутливість до температури. Кошетер та ін [56] використовували плазмонні похилі волоконні брегівські ґратки з кутом нахилу близько  $37^\circ$  для збудження моди ППР у повітряній оболонці. Цей пристрій міг виявляти зміну RI повітря при зміні тиску з чутливістю 204 нм/RIU та роздільною здатністю RI всього 10-8/RIU. Байад та ін [57] запропонували каскадні плазмонні сенсори на похилих волоконних брегівських ґратках з різними кутами нахилу в одному оптичному волокні. Виміряна чутливість становить близько 500 нм/RIU для діапазону RI від 1,40 до 1,44.



*a* – волокно з довгим періодом ґратки;

*б* – похилі волоконні ґратки Брегга

Рисунок 1.10 – Схема оптоволоконних ППР-сенсорів із волоконними ґратками

Крім вищезгаданого типового мікроструктурованого волокна, деякі раціонально сконструйовані волоконно-оптичні пристрої, такі як волокно з ексцентричною серцевиною, НММ на волокні D-типу, волокно з подвійною серцевиною, MMF/фотонно-кристалічне волокно пропонуються з вражаючою чутливістю RI в діапазоні 4000-9000 нм/RIU. В іншому випадку виготовлення цих сенсорів ускладнюється через вищу вартість порівняно з

традиційними оптоволоконними датчиками SPR. Типові характеристики виявлення волоконно-оптичних пристроїв SPR наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Показники волоконно-оптичних датчиків SPR.

| Структура волокна            | Фізичний параметр            | Чутливість              | FOM                                           |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|
| волокно без оболонки         | концентрація білка           | 2659.64 nm/RIU          | ~21.2/RIU                                     |
| конічне волокно              | $\bar{n}$                    | 1700 nm/RIU             | ~13.9/RIU                                     |
| конічне волокно              | $\bar{n}$                    | 2278.4 nm/RIU           | ~12.6/RIU                                     |
| S-подібний                   | $\bar{n}$                    | 1441 nm/RIU             | ~96.1/RIU                                     |
| S-подібне волокно            | $\bar{n}$                    | 1882.4 nm/RIU           | ~125.5/RIU                                    |
| Волокно D-типу               | $\bar{n}$                    | 4284.8 nm/RIU           | ~25.4/RIU                                     |
| Волокно D-типу               | $\bar{n}$                    | 6328 nm/RIU             | ~42.2/RIU                                     |
| Волокно D-типу               | $\bar{n}$                    | 22,779 nm/RIU           | 61.2/RIU                                      |
| Волокно D-типу гетеросерцеве | концентрація іонів свинцю RI | 0.116 nm/ppm<br>4057.69 | $1.91 \times 10^{-3}/\text{ppm}$<br>~33.8/RIU |
| волокно                      |                              | nm/RIU                  |                                               |
| гетеросерцеве волокно        | RI                           | 2933.25 nm /RIU/        | 530/RIU                                       |
| U-подібне волокно            | RI                           | 220 nm/RIU              | ~2.4/RIU                                      |
| LPFG                         | напруга                      | 0.92 pm/ $\mu\epsilon$  | -                                             |
| багатокутний TFBG            | RI                           | 500 nm/RIU              | -                                             |
| TFBG                         | RI                           | 536 nm/RIU              | -                                             |

## 2 СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ ППР З ЧУТЛИВИМИ ЕЛЕМЕНТОМ У ВИГЛЯДІ 1D-СТРУКТУР

### 2.1 Загальні співвідношення

Основною фізико-технічною характеристикою сенсорів ППР є їх спектральна добротність (FOM – figure of merit). У випадку, коли чутливим елементом такого сенсору є несферична металева частинка, FOM є тензорною величиною. Нехай в якості чутливого елемента використовується металева 1D-структура (витягнутий сфероїд, наноциліндр скінченої довжини, сфероциліндр). У цьому випадку спектральна добротність є діагональним тензором другого рангу

$$\text{FOM} = \begin{pmatrix} \text{FOM}_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \text{FOM}_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \text{FOM}_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

де

$$\text{FOM}_{\perp(\parallel)} = \frac{\mathcal{S}_{\omega}^{\perp(\parallel)}}{\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}}. \quad (2.2)$$

В формулі (2.2)  $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$  – компоненти тензора швидкостей релаксації, а

$$\mathcal{S}_{\omega}^{\perp(\parallel)} = 2\sqrt{\epsilon_m} \frac{\partial \omega_{\text{sp}}^{\perp(\parallel)}}{\partial \epsilon_m} \quad (2.3)$$

– спектральна чутливість.

Частоти поперечного (поздовжнього) поверхневого плазмонного резонансу  $\omega_{\text{sp}}^{\perp(\parallel)}$  можна знайти знаючи вираз для поляризованості металевої

1D-структур, яка у квазістатичному наближенні (коли розміри наноструктури істотно менші за довжину електромагнітної хвилі) визначається розв'язком граничної задачі електростатики. Проте, вказані розв'язки існують лише для наночастинок деяких форм, зокрема, сферичних та еліпсоїдальних. Тому властивості 1D-структур досить часто описують за допомогою співвідношень для близьких до них за формою витягнутих еліпсоїдів обертання, для яких поляризованість є діагональним тензором другого рангу:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^{\parallel} \end{pmatrix}$$

з компонентами

$$\alpha_{(\omega)}^{\perp(\parallel)} = V \frac{\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m)}, \quad (2.4)$$

де  $V$  – об'єм частинки, що є чутливим елементом,  $\epsilon_m$  – діелектрична проникність оточуючого середовища,  $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$  – фактори деполяризації, які для витягнутого сфероїда мають вигляд

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1 - e_p^2}{2e_p^3} \left( \ln \frac{1 + e_p}{1 - e_p} - 2e_p \right), \quad \mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2}(1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (2.5)$$

$e_p$  – ексцентриситет сфероїда,  $\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)$  – діелектрична функція матеріалу чутливого елемента, яка в моделі Друде задається співвідношенням

$$\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (2.6)$$

У формулі (2.6)  $\omega_p$  – плазмова частота,  $\epsilon^\infty$  – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію, а ефективна швидкість релаксації визначається адитивними внесками об'ємної та поверхневої релаксації та радіаційного розсіювання

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (2.7)$$

де  $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ , а  $\gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)}$  та  $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$  є розмірно і частотнозалежними функціями

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)} = \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)}{\epsilon_0 \left[ \epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m) \right]}, \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{2V}{9\pi\epsilon_0} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \sigma_{\perp(\parallel)}(\omega)}{\sqrt{\epsilon_m \left[ \epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m \right]}}. \quad (2.9)$$

В формулах (2.8) і (2.9)  $\epsilon_0$  – електрична стала,  $c$  – швидкість світла, а діагональні компоненти тензора провідності мають вигляд [58]

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9ne^2}{2m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^3} \int_{\omega/v_{s\perp}}^{\omega/v_{s\parallel}} \frac{dx}{x^4} \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s\perp}x} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x} (1 - \cos x) \right\}; \quad (2.10)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{9ne^2}{4m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\omega/v_{s\perp}}^{\omega/v_{s\parallel}} \frac{dx}{x^4} \frac{1 - \left( \frac{\omega}{v_{s\parallel}x} \right)^2}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s\perp}x} \right)^2 \right]^{-1/2}} \left\{ 1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x} (1 - \cos x) \right\}, \quad (2.11)$$

де  $n$  – концентрація електронів, а  $v_{s\parallel}$  та  $v_{s\perp}$  – частоти індивідуальних осциляцій електронів уздовж головних осей сфероїда,  $x$  – змінна інтегрування.

## 2.2 Підхід еквівалентного сфероїда

Зауважимо, що оскільки властивості  $1D$ -систем описуються співвідношенням для близьких до них за формою сфероїдів, то в якості розмірного параметра зручно використовувати не ексцентриситет, а ефективне аспектне співвідношення еквівалентних сфероїдів  $\rho_{\text{eff}}$ , яке згідно роботи [59] визначається з умов рівності осьових моментів інерції циліндра (сфероциліндра) і витягнутого сфероїда.

Так, осьові моменти інерції для циліндра, сфероциліндра і витягнутого сфероїда мають вигляд

$$I_x^{\text{cyl}} = \frac{m_{\text{cyl}}}{12} (3r^2 + l^2), \quad I_z^{\text{cyl}} = \frac{m_{\text{cyl}}}{2} r^2, \quad (2.12)$$

$$I_x^{\text{sphcyl}} = \pi r^5 \mu \left\{ \frac{\delta}{6} (3 + 4\delta^{(i)2}) + \frac{4}{3} \left( \frac{83}{320} + \left( \delta + \frac{3}{8} \right)^2 \right) \right\}, \quad I_z^{\text{sphcyl}} = \pi r^5 \mu \left( \delta + \frac{8}{15} \right),$$

$$\delta = 1 - \varrho, \quad (2.13)$$

$$I_x^{\text{ell}} = \frac{m_{\text{ell}}}{5} (a^2 + b^2), \quad I_z^{\text{ell}} = \frac{2m_{\text{ell}}}{5} b^2, \quad (2.14)$$

де  $r$  та  $l$  – радіус і довжина циліндра (сфероциліндра),  $a$  та  $b$  – напівосі,  $m_{\text{cyl}}$  та  $m_{\text{ell}}$  – маси циліндра та сфероїда,  $\mu$  – густина сфероциліндра.

Використовуючи співвідношення

$$\frac{I_x^{\text{ell}}}{I_z^{\text{ell}}} = \frac{I_x^{\text{cyl}}}{I_z^{\text{cyl}}}, \quad (2.15)$$

одержимо для циліндра і сфероциліндра

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \varrho, \quad \varrho_{\text{eff}} = \left( 1 + \frac{4\delta}{3} \frac{\delta^2 + 2\delta + \frac{3}{4}}{\delta + \frac{8}{15}} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.16)$$

де, відповідно, аспектні відношення для циліндра і сфероциліндра

$$\varrho = \frac{2r}{l}, \quad \varrho = \frac{2r}{l - 2r}. \quad (2.17)$$

Діагональні компоненти тензора провідності витягнутого сфероїда при нехтуванні осцилюючими доданками у порівнянні з одиницею у фігурних дужках (2.10) і (2.11)

$$\sigma^{\parallel} = \frac{9ne^2}{2m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{v_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp} x} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma^{\perp} = \frac{9ne^2}{4m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{v_{s,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{s,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \frac{1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\parallel}} \right)^2}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp} x} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

$$\text{де } e_p = (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{1/2}.$$

Інтеграли у виразах для  $\sigma^{\parallel}$  і  $\sigma^{\perp}$  обчислимо за допомогою підстановки

$$\frac{\omega}{v_{s,\perp} x} = y, \quad x = \frac{\omega}{v_{s,\perp} y}, \quad dx = -\frac{\omega}{v_{s,\perp} y^2} dy \quad \frac{1}{x^4} = \frac{v_{s,\perp}^4 y^4}{\omega^4}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \frac{1}{y} \\ y &= \frac{v_{s,\perp}}{\omega} \frac{1}{x} \end{aligned} \quad \frac{v_{s,\parallel}}{v_{s,\perp}} = \frac{v_F / 2R_{\parallel}}{v_F / 2R_{\perp}} = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \varrho_{\text{eff}} < 1,$$

тоді

$$\begin{aligned} \sigma^{\parallel} &= \frac{9ne^2}{2m\omega} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^3} \int_1^{\xi_{\text{eff}}} \left( -\frac{\omega}{v_{s,\perp}} \frac{dy}{y^2} \right) \frac{v_{s,\perp}^4 y^4}{\omega^2} (1-y^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{9ne^2}{2m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \int_{\varrho_{\text{eff}}}^1 y^2 (1-y^2)^{\frac{1}{2}} dy = \\ &= \left\| \begin{array}{ccc} y = \sin \varphi, & y^2 = \sin^2 \varphi, & dy = \cos \varphi d\varphi \\ y & \arcsin \varrho_{\text{eff}} & 1 \\ \varphi & \varrho_{\text{eff}} & \frac{\pi}{2} \end{array} \right\| = \frac{9ne^2}{2m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \times \\ &\times \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 2\varphi d\varphi = \\ &= \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - \cos 4\varphi) d\varphi = \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \left( \varphi - \frac{1}{4\sin} 4\varphi \right) \Bigg|_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} = \\ &= \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \frac{1}{4} \sin(4 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \right) \end{aligned}$$

З урахуванням

$$\begin{aligned}
\sin(4 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) &= 2 \sin(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \cos(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) = \\
&= 4 \sin(\arcsin \varrho_{\text{eff}}) \cos(\arcsin \varrho_{\text{eff}}) \times \\
&\times [1 - 2 \sin^2(\arcsin \varrho_{\text{eff}})] = 4 \varrho_{\text{eff}} (1 - 2 \varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2}
\end{aligned}$$

отримуємо для  $\sigma^{\parallel}$

$$\begin{aligned}
\sigma^{\parallel}(\omega) &= \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2 \varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) = \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\times \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2 \varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) = \frac{9ne^2}{16m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\times \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2 \varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right)
\end{aligned}$$

і для  $\sigma^{\perp}$

$$\begin{aligned}
\sigma^{\perp} &= \frac{9ne^2}{4m^2} \left( \frac{\omega}{v_{s,\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_1^{\varrho_{\text{eff}}} \left( -\frac{\omega}{v_{s,\perp}} \frac{dy}{y^2} \right) \frac{v_{s,\perp} y^4}{\omega^4} \frac{1 - \frac{1}{\varrho_{\text{eff}}^2} y^2}{(1 - y^2)^{1/2}} = \frac{9ne^2}{4m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1 - e_p^2}{e_p^3} \times \\
&\times \int_{\varrho_{\text{eff}}}^1 y^2 \left( 1 - \frac{y^2}{\varrho_{\text{eff}}^2} \right) (1 - y^2)^{-\frac{1}{2}} dy = \frac{9ne^2}{4m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1 - e_p^2}{e_p^3} \times \\
&\times \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi \left( \frac{1}{\varrho_{\text{eff}}^2} \sin^2 \varphi - 1 \right) d\varphi = \\
&= \frac{9ne^2}{4m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1 - e_p^2}{e_p^3} \left\{ \frac{1}{\varrho_{\text{eff}}^2} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^4 \varphi d\varphi - \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi d\varphi \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{4m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \left\{ \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^4 \varphi d\varphi - \varrho_{\text{eff}}^2 \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \varphi d\varphi \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{4m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} \frac{1}{e_p^3} \left\{ \frac{1}{4} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - \cos 2\varphi)^2 d\varphi - \frac{1}{2} \varrho_{\text{eff}}^2 \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - \cos 2\varphi) d\varphi \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\times \left\{ \frac{1}{2} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - 2\cos 2\varphi + \cos^2 \varphi) d\varphi - \varrho_{\text{eff}}^2 \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 - \cos 2\varphi) d\varphi \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\times \left\{ \frac{1}{2} (\varphi - \sin 2\varphi) \Big|_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} + \frac{1}{2} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 2\varphi d\varphi - \varrho_{\text{eff}}^2 \left( \varphi - \frac{1}{2} \sin 2\varphi \right) \Big|_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \sin(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \right) + \right. \\
&\left. + \frac{1}{4} \int_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} (1 + \cos 4\varphi) d\varphi - \varrho_{\text{eff}}^2 \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \sin(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \right) \right\} =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\quad \times \left\{ \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + 2\varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) + \frac{1}{4} \left( \varphi + \frac{1}{4} \sin 4\varphi \right) \right\}_{\arcsin \varrho_{\text{eff}}}^{\frac{\pi}{2}} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + 2\varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} - \frac{1}{4} \sin(4 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \right) \right\} = \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\
&\quad \times \left\{ \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + 2\varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} - \frac{1}{2} \sin(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \cos(2 \arcsin \varrho_{\text{eff}}) \right) \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + 2\varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} - \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} - 2\varrho_{\text{eff}}^3 \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} - \frac{1}{4} \varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} + \frac{1}{2} \varrho_{\text{eff}}^3 \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \frac{3}{4} \varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} - \frac{3}{2} \varrho_{\text{eff}}^3 \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{8m} \frac{v_{s,\perp}}{\omega^2} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \frac{3}{4} \varrho_{\text{eff}} \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \right\} = \\
&= \frac{9ne^2}{16} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_\perp} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \frac{3}{2} \varrho_{\text{eff}} \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}
\end{aligned}$$

Вводячи  $\omega_p$ , остаточно матимемо

$$\begin{aligned} \sigma^{\perp}(\omega) = & \frac{9}{16} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \times \\ & \times \left\{ \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \frac{3}{2} \varrho_{\text{eff}} \left( \frac{1}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\sigma^{\parallel}(\omega) = \frac{9}{32} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R_{\perp}} (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\}, \quad (2.19)$$

або

$$\sigma_{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \epsilon_0 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right) v_{s,\perp} \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}). \quad (2.20)$$

У формулах (2.18) розмірно залежні функції мають вигляд

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) = & (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-3/2} \left\{ \varrho_{\text{eff}} \left( \frac{3}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} + \left( \frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \ln \left( \varrho_{\text{eff}} + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right) \right\}; \\ \mathcal{F}_{\parallel} = & (1 - \varrho_{\text{eff}}^2)^{-3/2} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1 - 2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^2} \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Підставляючи вирази (2.20) і (2.21) в (2.8) та (2.9), одержимо загальні вирази для швидкостей поверхневої релаксації та радіаційного загасання

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(1 - \epsilon_m)} v_{s,\perp} \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}), \quad (2.22)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{V}{8\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m \left[ \epsilon^{\infty} + \left( \frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1 \right) \epsilon_m \right]}} v_{s,\perp} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}). \quad (2.23)$$

Відмітимо, що вирази для факторів деполяризації в цьому випадку також потрібно записати через ефективне аспектне відношення

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{2(1-\varrho_{\text{eff}}^2)^{3/2}} \left( \ln \frac{1+\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2}}{1-\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2}} - 2\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2}(1-\mathcal{L}_{\parallel}). \quad (2.24)$$

Таким чином, розмірні та частотні залежності величин, що входять у вираз (2.4) для поляризованості, визначені.

### 2.3 Частоти поздовжнього і поперечного поверхневих плазмонних резонансів

Одержимо рівняння для визначення частот поздовжнього і поперечного поверхневого плазмонного резонансу з наступної умови

$$\text{Re} \left[ \epsilon_{\text{m}} + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \left( \epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_{\text{m}} \right) \right] = 0. \quad (2.25)$$

Після деяких перетворень з виразу (2.25) впливає рівняння шостого степеня для  $\omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$

$$Z(\epsilon_{\text{m}}, \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}(\epsilon_{\text{m}})) = a_6 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)6} + a_4 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)4} + a_2 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)2} + a_0 = 0, \quad (2.26)$$

де

$$a_6 = 1, \quad a_4 = - \left[ \frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right], \quad a_2 = \gamma_{\text{bulk}} \mathcal{B}_{\perp(\parallel)}, \quad a_0 = \mathcal{B}_{\perp(\parallel)}^2, \quad (2.27)$$

а, в свою чергу,

$$\mathcal{B}_{\perp(\parallel)} = \frac{1}{16} \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} \left[ \frac{9}{2} \frac{1}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)} (1 - \epsilon_m)} + \frac{V}{\pi} \frac{(\omega_p / c)^3}{\sqrt{\epsilon_m \left[ \epsilon^\infty + \left( \frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1 \right) \epsilon_m \right]}} \right] \frac{v_F}{r} \omega_p^2 \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}). \quad (2.28)$$

З виразу (2.24) можна знайти

$$\frac{\partial \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}}{\partial \epsilon_m} = - \frac{\partial Z / \partial \epsilon_m}{\partial Z / \partial \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}}, \quad (2.29)$$

де

$$\frac{\partial Z}{\partial \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}} = 6a_6 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)5} + 4a_4 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)3} + 2a_2 \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}, \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \epsilon_m} = \omega_{sp}^{\perp(\parallel)6} \frac{\partial a_6}{\partial \epsilon_m} + \omega_{sp}^{\perp(\parallel)4} \frac{\partial a_4}{\partial \epsilon_m} + \omega_{sp}^{\perp(\parallel)2} \frac{\partial a_2}{\partial \epsilon_m} + \frac{\partial a_0}{\partial \epsilon_m}, \quad (2.31)$$

$$\left\{ \begin{aligned}
& \frac{\partial a_6}{\partial \epsilon_m} = 0, \quad \frac{\partial a_2}{\partial \epsilon_m} = 2\gamma_{\text{bulk}} \frac{\partial \mathcal{B}_{\perp(\parallel)}}{\partial \epsilon_m}, \quad \frac{\partial a_0}{\partial \epsilon_m} = 2\mathcal{B}_{\perp(\parallel)} \frac{\partial \mathcal{B}_{\perp(\parallel)}}{\partial \epsilon_m}, \\
& \frac{\partial a_4}{\partial \epsilon_m} = \frac{\omega_p^2 \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}}{\left( \epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m \right)^2}, \\
& \frac{\partial \mathcal{B}_{\perp(\parallel)}}{\partial \epsilon_m} = -\frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{32} \left\{ \frac{9}{2} \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{[\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(1 - \epsilon_m)]^2} + \frac{V}{\pi} \left( \frac{\omega_p}{c} \right)^3 \right. \\
& \quad \times \left( \epsilon^\infty + 2 \left( \frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1 \right) \epsilon_m \right) \left[ \epsilon_m \epsilon^\infty + \left( \frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1 \right) \epsilon_m^2 \right]^{-3/2} \Bigg\} \\
& \quad \times \frac{V_F}{r} \omega_p^2 \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}).
\end{aligned} \right. \tag{2.32}$$

Для чисельних розрахунків у виразах (2.30) та (2.31) можна скористатися нульовим наближенням для частот поперечного (поздовжнього) поверхневих плазмонних резонансів

$$\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \approx \omega_{sp}^{\perp(\parallel)(0)} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \tag{2.33}$$

Таким чином, вираз (2.2) з урахуванням формул (2.3), (2.7), (2.22), (2.23), (2.24), (2.29) – (2.33) дозволяє отримати розмірні і частотні залежності спектральної добротності осесиметричних чутливих елементів сенсорів поверхневого плазмонного резонансу.

## 2.4 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки спектральної добротності проводилися для чутливих елементів у формі витягнутих еліпсоїдів, циліндрів скінченої довжини сфероциліндрів різних металів та різних розмірів. Параметри металів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри металів [60]

| Метал | Параметр    |             |                   |                                  |
|-------|-------------|-------------|-------------------|----------------------------------|
|       | $r_s / a_0$ | $m^* / m_e$ | $\epsilon^\infty$ | $\tau_{\text{bulk}}, \text{ фс}$ |
| Cu    | 2,11        | 1,49        | 12,03             | 27                               |
| Au    | 3,01        | 0,99        | 9,84              | 29                               |
| Ag    | 3,02        | 0,96        | 3,7               | 40                               |
| Pt    | 3,27        | 0,54        | 4,42              | 9,5                              |
| Pd    | 4,00        | 0,37        | 2,52              | 7,2                              |

На рис. 2.1 наведено частотні залежності поздовжньої компоненти тензора спектральної добротності чутливих елементів із Au різних форм і розмірів. Відмітимо, що геометрія та розміри чутливого елементу суттєво впливають на значення  $FOM_{||}$ . Так, якщо чутливий елемент є витягнутим сфероїдом, то спектральна чутливість у видимому та ультрафіолетовому діапазоні частот найбільшою буде для сфероїдів з найбільшими величинами великих півосей (рис. 2.1, *a*), тоді як для інших форм чутливого елементу (циліндр і сфероциліндр) спектральна чутливість максимальна для структур із малим радіусом поперечного перерізу та великою довжиною (рис. 2.1, *б* і 2.1, *в*). Крім того, якщо у випадку сфероїдальних та циліндричних чутливих елементів при деяких частотах  $FOM_{||}(\hbar\omega)$  виходять на насичення, то у

випадку сфероциліндрів має місце експоненціальне зростання спектральної добротності зі збільшенням частоти.

Аналогічні попередньому випадку частотні залежності поперечної компоненти спектральної добротності наведено на рис. 2.2. Відмітимо, що залежності  $FOM_{\perp}(\hbar\omega)$  для чутливих елементів всіх форм зростає експоненціально зі збільшенням частоти. Стосовно кількісних відмінностей слід зауважити наступне: збільшення довжини циліндра або сфероциліндра (більшої півосі сфероїда) практично не впливає на  $FOM_{\perp}(\hbar\omega)$ , тоді як збільшення радіусу поперечного перерізу (меншої півосі) має наслідком збільшення поперечної компоненти тензора спектральної добротності (рис. 2.2).

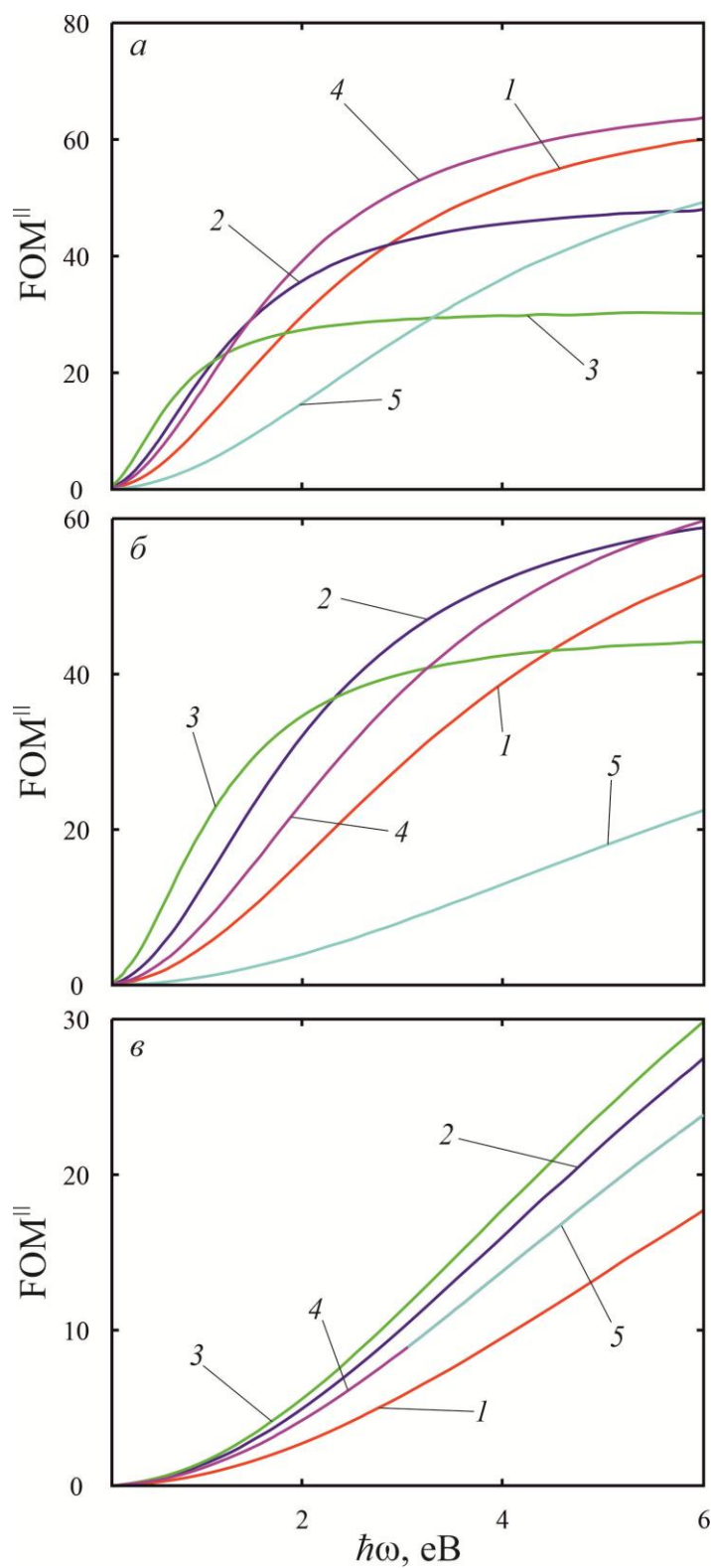
Результати розрахунків  $FOM_{\parallel}(\hbar\omega)$  чутливих елементів фіксованих розмірів різних форм, виготовлених із різних металів зображено на рис. 2.3. Потрібно відзначити, що ці результати подібні до результатів, наведених на рис. 2.1 для відповідних форм чутливих елементів, а найбільшу спектральну добротність мають чутливі елементи з Ag у формі витягнутих сфероїдів (рис. 2.3).

Криві частотних залежностей поперечної компоненти тензора спектральної добротності таких самих чутливих елементів, як і у попередньому випадку, зображено на рис. 2.4. Якісно ці результати співпадають із результатами розрахунків, наведених на рис. 2.2. Що стосується кількісних результатів, то як і для  $FOM_{\parallel}$  (рис. 2.3) найбільшою буде спектральна добротність для сфероїдальних чутливих елементів з Ag (рис. 2.4).

Потрібно також відзначити, що для всіх досліджуваних форм, розмірів і матеріалів чутливих елементів має місце співвідношення для компонент тензора спектральної добротності  $FOM_{\parallel} > FOM_{\perp}$ .

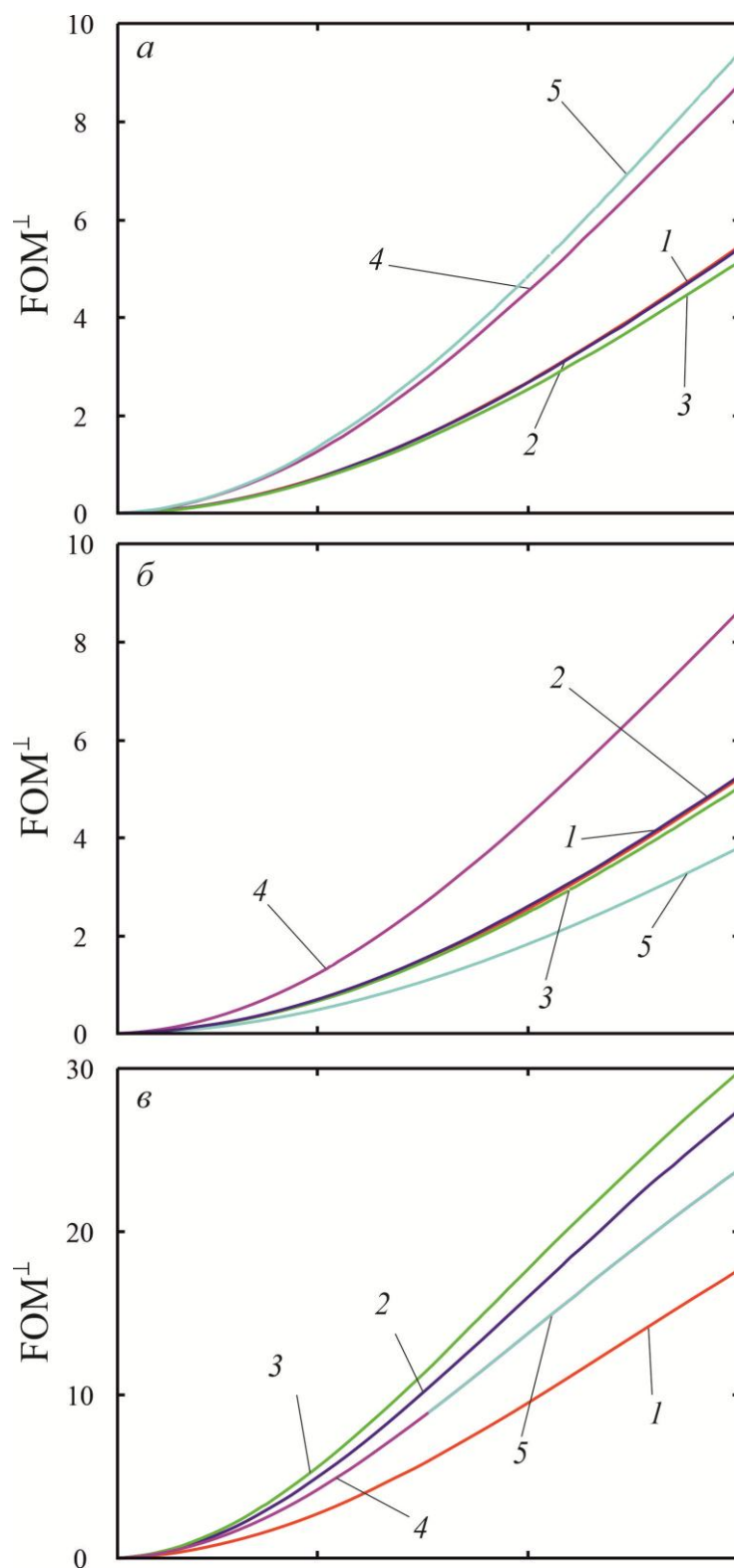
Отже, результати розрахунків вказують на доцільність виготовлення чутливих елементів сенсорів на поверхневому плазмонному резонансі у

формі витягнутих сфероїдів із малим аспектним відношенням (відношення малої до великої півосі), а оптимальним матеріалом для чутливих елементів є срібло. Крім того, внаслідок справедливості нерівності  $FOM_{\parallel} > FOM_{\perp}$  логічним є використання саме поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу.



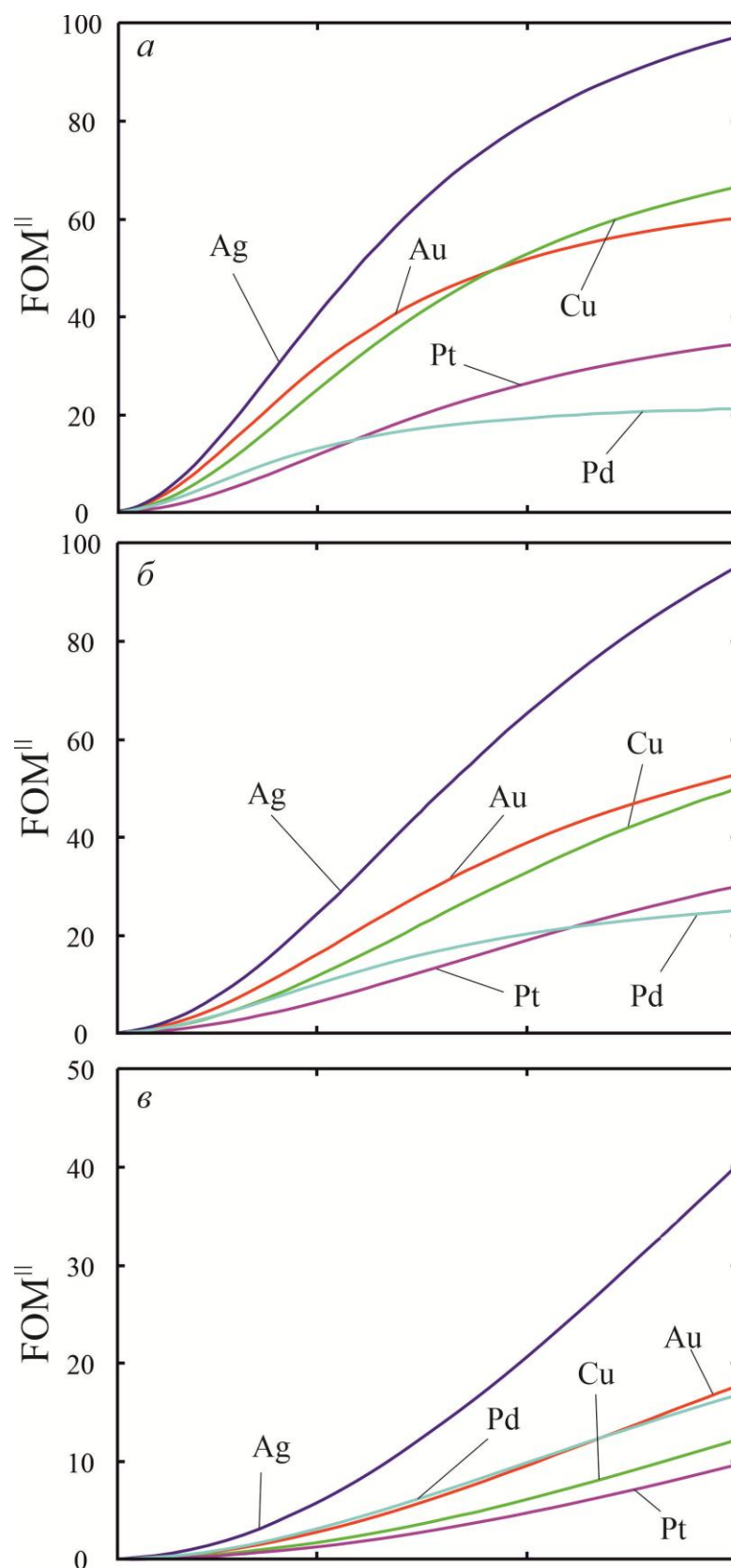
$a$  – витягнутий еліпсоїд;       $б$  – циліндр;       $в$  – сфероциліндр;  
 $1 - b_r = 10$  нм,  $a_l = 50$  нм;  $2 - b_r = 10$  нм,  $a_l = 100$  нм;  $3 - b_r = 10$  нм,  
 $a_l = 200$  нм;  $4 - b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм;  $5 - b_r = 50$  нм,  $a_l = 100$  нм;

Рисунок 2.1 – Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора спектральної добротності чутливих елементів із Au різних форм і розмірів



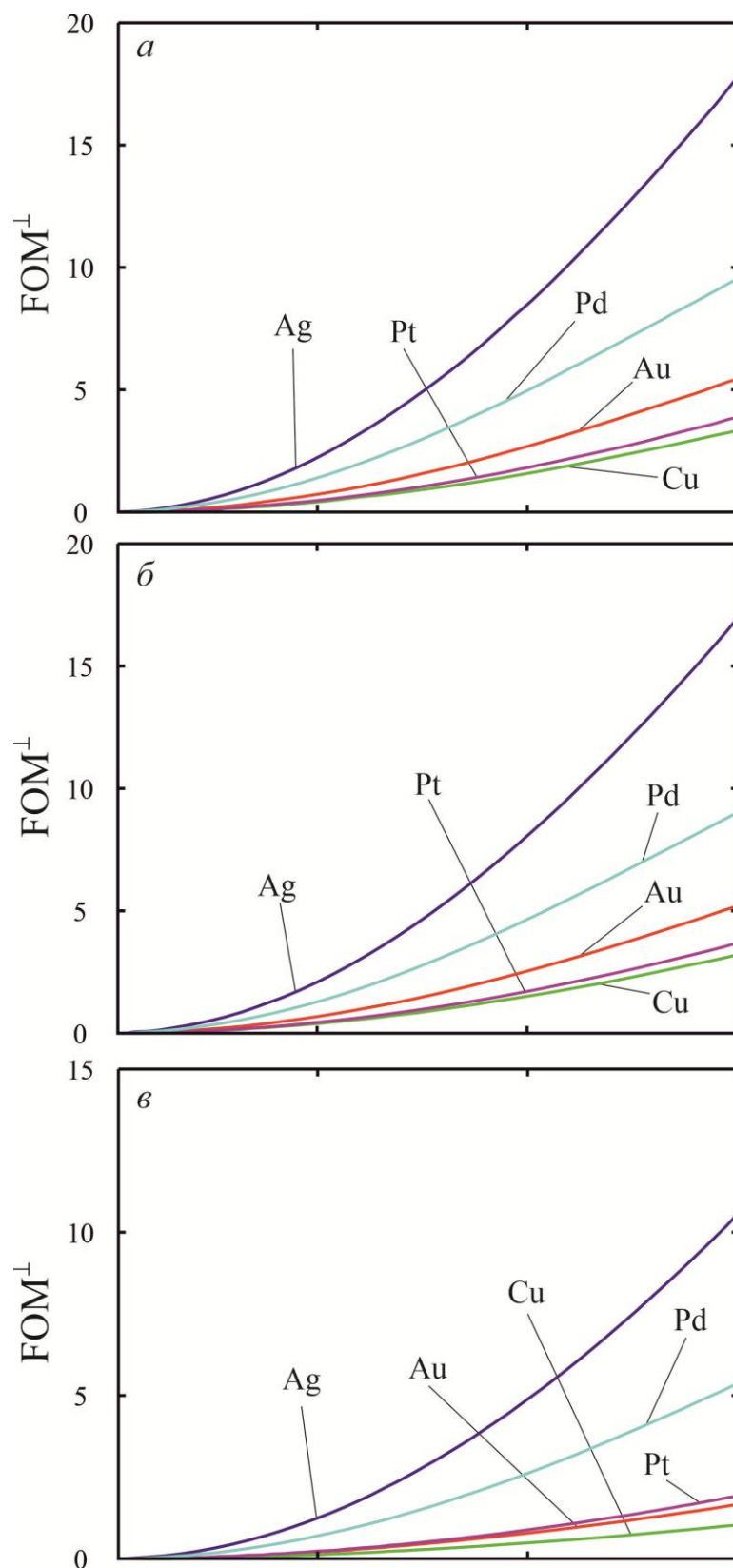
*a* – витягнутий еліпсоїд;      *б* – циліндр;      *в* – сфероциліндр;  
 1 –  $b_r = 10$  нм,  $a_l = 50$  нм; 2 –  $b_r = 10$  нм,  $a_l = 100$  нм; 3 –  $b_r = 10$  нм,  
 $a_l = 200$  нм; 4 –  $b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм; 5 –  $b_r = 50$  нм,  $a_l = 100$  нм;

Рисунок 2.2 – Частотні залежності поперечної компоненти тензора спектральної добротності чутливих елементів із Au різних форм і розмірів



$a$  – витягнутий еліпсоїд;       $б$  – циліндр;       $в$  – сфероциліндр;

Рисунок 2.3 – Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора спектральної добротності чутливих елементів різних форм, виготовлених із різних металів ( $b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм)



*a* – витягнутий еліпсоїд;      *б* – циліндр;      *в* – сфероциліндр;

Рисунок 2.4 – Частотні залежності поперечної компоненти тензора спектральної добротності чутливих елементів різних форм, виготовлених із різних металів ( $b_r = 20$  нм,  $a_l = 100$  нм)

## ВИСНОВКИ

Одержано співвідношення для розрахунку частотних залежностей поперечної і поздовжньої компонент тензора спектральної добротності чутливих елементів сенсорів на поверхневому плазмонному резонансі. Розрахунки проводилися для чутливих елементів різної форми (витягнутий сфероїд, циліндр, сфероциліндр), різних розмірів і виготовлених із різних металів.

Продемонстровано, що величини поздовжніх компонент тензора спектральної добротності більші за величини поперечних компонент для чутливих елементів усіх розглянутих форм, розмірів і матеріалів. Крім того, якщо величини поперечної компоненти завжди експоненціально збільшуються зі збільшенням частоти для чутливих елементів усіх форм, то для поздовжньої компоненти така залежність спектральної чутливості має місце лише для сфероциліндрів. В свою чергу, величини поздовжньої компоненти для витягнутих еліпсоїдів і циліндрів спочатку зростають, а потім виходять на насичення.

Показана якісна подібність кривих частотних залежностей як для поздовжніх, так і для поперечних компонент тензора спектральної добротності, а також для чутливих елементів однакової форми, виготовлених із різних матеріалів, різних розмірів і форми.

Доведено, що на зміну величин перпендикулярної і паралельної компонент тензора спектральної добротності більш суттєво впливає зміна радіусу поперечного перерізу циліндра або сфероциліндра (малої півосі витягнутого сфероїда), ніж зміна довжини (великої півосі).

Оптимальним підходом із практичної точки зору (максимальних значень компонент тензора спектральної добротності) є використання чутливих елементів у формі сильно витягнутих сфероїдів (голок), виготовлених зі срібла, а також поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Cavalcanti, A.** Nanorobot architecture for medical target identification [Text] / A. Cavalcanti, B. Shirinzadeh, R.A. Freitas, T. Hogg // Nanotechnology. – 2005. – V. 19. – 015103 (R).
2. **Cavalcanti, A.** Nanorobot Hardware Architecture for Medical Defense [Text] / A. Cavalcanti, B. Shirinzadeh, M. Zhang, L.C. Kretly // Sensors. – 2008. – v.8. – P. 2932–2958.
3. **Martel, S.** Embedding a Wireless Transmitter within the Space and Power Constraints of an Electronic Untethered Microrobot [Text] / S. Martel, W. Andre // Circuits and Systems and TAISA Conference. – 2009. – pp. 1-4.
4. **Martel S.** Towards Swarms of Communication-enabled and Intelligent Sensotaxis-based Bacterial Microrobots Capable of Collective Tasks in an Aqueous Medium. [Text] / S. Martel // IEEE International Conference on Robotics and Automation. – 2009. – pp. 2617–2622.
5. **Kornienko S.** Minimalistic approach towards communication and perception in microrobotic swarms [Text] / S. Kornienko, O.Kornienko, P. Levi // IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. – 2005. – pp. 2228–2234.
6. **Kim S.** Feasibility of Inductive Communication Between Millimeter – Sized Robots [Text] / S. Kim, T.Knoll, O.Scholz // IEEE Transactions on Robotics. – 2007. – v.23(3). – pp. 605–609.
7. **Gao B.** Development of an Infrared Ray Controlled Fish-like Underwater Microrobot [Text] / B.Gao, S. Guo // IEEE International Conference on Automation and Logistics. – 2010. – pp. 150 – 155.
8. **Войтович, И.Д.** Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. [Текст] / И.Д. Войтович, В.М. Корсунский // – Киев. – «Сталь», 2011. – 534 с.

9. **Dmitruk, N.L.** Surface plasmon resonances and their manifestation in the optical properties of nanostructures of noble metals [Text] / N.L. Dmitruk, S.Z. Malinich // Ukr. J. Phys. Reviews. – 2014. – Vol. 9. – №1. – P.3-37.
10. **Григорчук, М.І.** Поведінка лінії поверхневого плазмонного резонансу в металевих наночастинках [Текст] / М. І. Григорчук // Металофіз. новітні технол. – 2016. – Т. 38. – № 6. – С. 717-735.
11. **Duan, Q.** Surface Plasmonic Sensors: Sensing Mechanism and Recent Applications [Text] / Q. Duan, Y. Liu, S. Chang, H. Chen, J.-h. Chen // Sensors 2021. – Vol. 21. – id. 5262.
12. **Pires N. M. M.** Recent developments in Optical detection technologies in Lab-on-a-Chip devices for biosensing applications [Text] / N. M. M. Pires, T. Dong, U. Hanke, N. Hoivik. // Sensors. – 2014. – Vol. 14. – P. 15458-15479.
13. **Maier, S. A.** Plasmonics: fundamentals and applications. [Text] / S.A. Maier – Springer Science & Business Media, 2007. – 223 p.
14. Електродинаміка плазмонних ефектів у наноматеріалах [Текст] / А.О. Коваль, А.В. Коротун, Ю. А. Куницький, В. А. Татаренко, І.М. Тітов. – К.: Наукова думка, 2021. – 344 с.
15. **Grigorchuk, N. I.** Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium [Text] / N. I. Grigorchuk // J. Opt. Soc. Am. B. – 2012. – Vol. 29. – No. 12. – P. 3404–3411.
16. **Korotun, A.** The Spectral Quality Factor of the Sensory Elements of the Nanosensors Based on the Surface Plasmonic Resonance [Text] / A. Korotun, N. Smirnova, V. Reva and I. Titov // IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2021). – Lviv. – 2021, May 19–21. – P. 216–221.
17. **Thevenot, D.R.** Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification [Text] / D.R. Thevenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson. Biosensors & Bioelectronics 2001, 16, 121-131.
18. **Dahlin, A.B.,** Plasmonic Biosensors: An Integrated View of Refractometric Detection [Text] / A.B. Dahlin. – IOS Press: 2012.

- 19.**Clark Jr, L.C.** Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery [Text] / L.C. Clark Jr, C. Lyons // Annals New York Academy of Sciences. – 1962. – V. 102. – P. 29-45.
- 20.**Wang, J.** Glucose biosensors: 40 years of advances and challenges. [Text] / J. Wang // Electroanalysis 2001, 13, 983-988.
- 21.**Filippini, D.** Computer screen as a programmable light source for visible absorption characterization of (bio)chemical assays [Text] / D. Filippini, S.P.S. Svensson, I. Lundstrom // Chemical Communications. – 2003. – P. 240-241.
- 22.**Preechaburana, P.** Surface Plasmon Resonance Chemical Sensing on Cell Phones [Text] / P. Preechaburana, M.C. Gonzalez, A. Suska, D. Filippini. – Angewandte Chemie-International Edition. – 2012. – V. 51. – P. 11585-11588.
- 23.**Harder, P.** Molecular conformation in oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption [Text] / P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G.M. Whitesides, P.E. Laibinis // Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – P. 426-436.
- 24.**Love, J.C.** Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [Text] / J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides // Chemical Reviews. – 2005. – V. 105. – P. 1103-1169.
- 25.**Wang, Z.H.** Silicon surface modification with a mixed silanes layer to immobilize proteins for biosensor with imaging ellipsometry [Text] / Z.H. Wang, G. Jin // Colloids and Surfaces B-Biointerfaces. – 2004. – V. 34. – P. 173-177.
- 26.**Lofas, S.** A novel hydrogel matrix on gold surfaces in surface-plasmon resonance sensors for fast and efficient covalent immobilization of ligands [Text] / S. Lofas, B. Johnsson // Journal of the Chemical Society-Chemical Communications. – 1990. – P. 1526-1528.

- 27.**Larsson, A.** Photografted poly(ethylene glycol) matrix for affinity interaction studies [Text] / A. Larsson, T. Ekblad, O. Andersson, B. Liedberg // Biomacromolecules. – 2007. – V. 8. – P. 287-295.
- 28.**Zhang, S.G.** Hydrogels - Wet or let die [Text] / S.G. Zhang // Nature Materials. – 2004. – V. 3. – P. 7-8.
- 29.**Liedberg, B.** Surface-plasmon resonance for gas-detection and biosensing [Text] / B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundstrom // Sensors and Actuators. – 1983. – V. 4. – P. 299-304.
- 30.**Homola, J.** Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species [Text] / J. Homola // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108, 462-493.
- 31.**Englebienne, P.** Use of colloidal gold surface plasmon resonance peak shift to infer affinity constants from the interactions between protein antigens and antibodies specific for single or multiple epitopes [Text] / P. Englebienne // Analyst. – 1998. – V. 123. – P. 1599-1603.
- 32.**Ferreira, J.** Attomolar Protein Detection Using in-Hole Surface Plasmon Resonance [Text] / J. Ferreira, M.J.L. Santos, M.M. Rahman, A.G. Brolo, R. Gordon, D. Sinton, E.M. Girotto // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – P. 436-437.
- 33.**Nath, N.** Label-free biosensing by surface plasmon resonance of nanoparticles on glass: Optimization of nanoparticle size [Text] / N. Nath, A. Chilkoti // Analytical Chemistry. – 2004. – V. 76. – P. 5370-5378.
- 34.**Otte, M.A.** Improved Biosensing Capability with Novel Suspended Nanodisks [Text] / M.A. Otte, M.C. Estevez, L.G. Carrascosa, A.B. Gonzalez-Guerrero, L.M. Lechuga, B. Sepulveda // Journal of Physical Chemistry C. – 2011, 115. – P. 5344-5351.
- 35.**Olofsson, L.** Surface-based gold- nanoparticle sensor for specific and quantitative DNA hybridization detection [Text] / L. Olofsson, T. Rindzevicius, I. Pfeiffer, M. Kall, F. Hook // Langmuir. – 2003. – V. 19. – P. 10414-10419.

- 36.**Dahlin, A.B.** Improving the instrumental resolution of sensors based on localized surface plasmon resonance [Text] / A.B. Dahlin, J.O. Tegenfeldt, F. Hook // *Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 78. – P. 4416-4423.
- 37.**Satija, J.** Optimal Design for U-bent Fiber-optic LSPR Sensor Probes [Text] / J. Satija, N.S. Punjabi, V.V.R. Sai, S. Mukherji // *Plasmonics*. – 2014. – V. 9. – P. 251-260.
- 38.**Chen, P.** Curvature of the Localized Surface Plasmon Resonance Peak [Text] / P. Chen, B. Liedberg // *Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 86, 7399-7405.
- 39.**McFarland, A.D.** Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity [Text] / A.D. McFarland, R.P. Van Duyne // *Nano Letters*. – 2003. – V. 3. – P. 1057-1062.
- 40.**Sherry, L.J.** Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms [Text] / L.J. Sherry, R.C. Jin, C.A. Mirkin, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne // *Nano Letters*. – 2006. – V. 6, 2060-2065.
- 41.**Chan, G.H.** Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles [Text] / G.H. Chan, J. Zhao, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 13958-13963.
- 42.**Zorić, I.** Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisk Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping [Text] / I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, C. Langhammer // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – No. 4. – P. 2535–2546.
- 43.**Lu, X.M.** Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles [Text] / X.M. Lu, M. Rycenga, S.E. Skrabalak, B. Wiley, Y.N. Xia // *In Annual Review of Physical Chemistry, Annual Reviews: Palo Alto*. – 2009. – V. 60. – P. 167-192.
- 44.**Faucheaux, J.A.** Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities. [Text] / J.A. Faucheaux, A.L.D. Stanton, P.K. Jain // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – V. 5. – P. 976-985.

- 45.**Kao, K.C.** Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies [Text] / Kao, K.C.; Hockham, G.A. // IEE Proc. J. – 1986. – V. 133. – P. 191–198.
- 46.**Urrutia, A.** Optical fiber sensors based on nanoparticle-embedded coatings [Text] / A. Urrutia, J. Goicoechea, F.J. Arregui // J. Sensors. – 2015.
- 47.**Cao, J.** Wavelength-based localized surface plasmon resonance optical fiber biosensor [Text] / J. Cao, M.H. Tu, T. Sun, K.T. Grattan // Sens. Actuators B Chem. – 2013. – V. 181. – P. 611–619.
- 48.**Song, H.** Triangular silver nanoparticle U-bent fiber sensor based on localized surface plasmon resonance. [Text] / H. Song, H. Zhang, Z. Sun, Z. Ren, X. Yang, Q. Wang // AIP Adv. – 2019. – V. 9. – id. 085307.
- 49.**Sharma, A.K.** Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: A comprehensive review [Text] / A.K. Sharma, R. Jha, B. Gupta // IEEE Sens. J. – 2007. – V. 7. – P. 1118–1129.
- 50.**Sharma, A.K.** Design and performance perspectives on fiber optic sensors with plasmonic nanostructures and gratings: A review [Text] / A.K. Sharma, C. Marques // IEEE Sens. J. – 2019. – V. 19. – P. 7168–7178.
- 51.**Ding, Z.W.** Surface plasmon resonance refractive index sensor based on tapered coreless optical fiber structure [Text] / Z.W. Ding, T.T. Lang, Y. Wang, C.L. Zhao // J. Lightw. Technol. – 2017. – V. 35. – P. 4734–4739.
- 52.**Liu, Z.** Dual-channel surface plasmon resonance refractive index sensor based on modified hetero-core structure fiber [Text] / Z. Liu, L. Liu, Z. Zhu, Y. Zhang, Y. Wei, Y. Zhang, J. Yang, L. Yuan // Opt. Commun. – 2017. – V. 403. – P. 290–295.
- 53.**Arcas, A.D.S.** Surface plasmon resonance and bending loss-based U-shaped plastic optical fiber biosensors [Text] / A.D.S. Arcas, F.D.S. Dutra, R.C. Allil, M.M. Werneck // Sensors. – 2018. – V. 18. – P. 648.
- 54.**Dong, J.** Side-polished few-mode fiber based surface plasmon resonance biosensor [Text] / J. Dong, Y. Zhang, Y. Wang, F. Yang, S. Hu, Y. Chen, W. Zhu, W. Qiu, H. Guan, H. Lu // Opt. Express. – 2019. – V. 27. – P. 11348–11360.

- 55.**Cao, S.** Highly sensitive surface plasmon resonance biosensor based on a low-index polymer optical fiber [Text] / S. Cao, Y. Shao, Y. Wang, T. Wu, L. Zhang, Y. Huang, F. Zhang, C. Liao, J. He, Y. Wang // Opt. Express. – 2018. – V. 26. – P. 3988–3994.
- 56.**Caucheteur, C.** Ultrasensitive plasmonic sensing in air using optical fibre spectral combs [Text] / C. Caucheteur, T. Guo, F. Liu, B.O. Guan, J. Albert // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 1–8.
- 57.**Baiad, M.D.** Concatenation of surface plasmon resonance sensors in a single optical fiber using tilted fiber Bragg gratings [Text] / Baiad, M.D.; Kashyap, R. // Opt. Lett. – 2015. – V. 40. – P. 115–118.
- 58.**Grigorchuk, N. I.** Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect [Текст] / N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – id. 085448.
- 59.**Constantin, D.** Why the aspect ratio? Shape equivalence for the extinction spectra of gold nanoparticles [Text] / D. Constantin // Eur. Phys. J. E. – 2015. – Vol. 38. – P. 116.
- 60.**Karandas, Y.** An Optical Radiation Efficiency of the Composite Nanocylinders [Text] / Y. Karandas, A. Korotun // IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2021). – Lviv. – 2021, May 19–21. – P. 222–227.