

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در زیست حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی مبتنی بر پیکربندی کرچمان با تمرکز بر مواد دوبعدی

چکیده

مریم قدرتی

1-دانش‌آموخته دکتری، دانشکده فنی و مهندسی،
دانشگاه لرستان

در دهه‌های اخیر، شیوع بیماری‌های انسانی به طور پیوسته افزایش یافته است، این امر محققان را به سمت طراحی زیست‌حسگرهایی با فناوری‌های جدید سوق داده است. تحقیقات نشان می‌دهد که ترکیب نانومواد دوبعدی با فلزات نجیب نقش بسزایی در توسعه پارامترهای عملکرد حسگرها همچون حساسیت، ضریب شایستگی و دقت تشخیص دارد. نانو مواد دوبعدی مانند گرافن، فسفر سیاه، مکسین‌ها و دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه پارامترهای عملکرد را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌دهند و از لایه‌های فلزی در برابر اکسیداسیون نیز محافظت می‌کنند. حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی مبتنی بر منشور مزایای قابل توجهی نسبت به سایر حسگرهای نوری دارند، از جمله می‌توان به حساسیت قابل ملاحظه، دقت و سرعت پاسخ بالا، تشخیص بدون برچسب، مقاومت بالا در برابر تغییرات دمایی محیط و امکان تشخیص مولکول‌های زیستی با غلظت و حجم کم اشاره نمود. در این مقاله مروری، تاریخچه و وضعیت فعلی زیست‌حسگرهای پلاسمونی مبتنی بر پیکربندی کرچمان با تمرکز بر مواد دوبعدی بررسی شده است و کاربردهای بالقوه آنها در حوزه‌های مختلف به ویژه پزشکی ارزیابی شده است. علاوه بر این به معرفی پدیده تشدید پلاسمون سطحی و روش‌های تحریک پلاسمون‌ها برای اهداف حسگری و زیست‌حسگری پرداخته شده است. رویکردهای جدید عددی و تحلیلی برای مدل‌سازی زیست‌حسگرهای پلاسمونی و تعیین پارامترهای عملکردشان نیز بررسی شده است. این مقاله مروری می‌تواند برای جامعه علمی که علاقه‌مند به پژوهش در حوزه زیست‌حسگرهای پلاسمونی هستند، مفید باشد.

نویسنده مسئول: مریم قدرتی

پست الکترونیک:

ghodrati.ma@fe.lu.ac.ir

09169763551

شماره تماس:

کلمات کلیدی: مواد دوبعدی، زیست‌حسگر، تشدید پلاسمون سطحی، حساسیت، پیکربندی کرچمان.

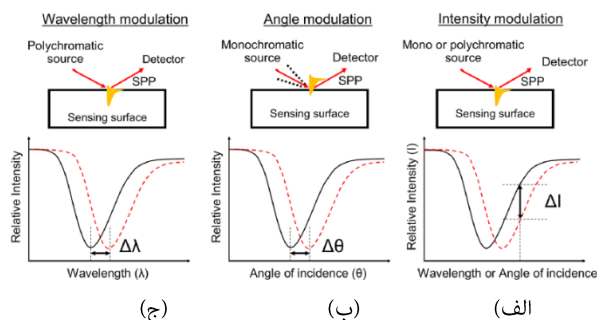
مقدمه

با توسعه فناوری علم مواد، مواد دوبعدی جدیدی کشف شدند که با داشتن خواص ویژه فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و نوری گزینه بسیار مناسبی برای کاربرد در حوزه‌های مختلف از جمله الکترونیک، اپتیک، پلاسمونیک، انرژی و پزشکی به شمار می‌روند [1-5]. گرافن، اولین ماده دوبعدی با شکاف نوار انرژی صفر و ماهیت نیمه‌فلزی است که با داشتن خواصی منحصر به فرد زمینه دستیابی به دیگر مواد دوبعدی را فراهم ساخت [6-11]. از جمله مواد دوبعدی شناخته‌شده علاوه بر گرافن می‌توان به نیتريد بور هگزاگونال¹ (h-BN)، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه² (TMDCs)، فسفر سیاه³ (BP)، اکسیدهای فلزات واسطه لایه‌ای⁴ (LTMOs)، هالیدهای پروسکایتی لایه‌ای⁵، کاربید و نیتريد فلزات واسطه⁶ (MXenes) اشاره نمود. این مواد با داشتن خواص فوق‌العاده گزینه‌های مؤثری برای فناوری‌های متنوعی همچون لیزر، دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی، حسگرها و زیست‌حسگرها هستند [12-17]. در سال‌های اخیر توسعه زیست‌حسگرهای با حساسیت بالا جهت تشخیص در حوزه پزشکی و سلامت همواره کانون توجه محققان بوده است. زیست‌حسگر تشدید پلاسمون سطحی⁷ (SPR)، یک حسگر زیستی نوری بدون برچسب⁸ است که در آن تغییرات ناشی از اندرکنش‌های زیستی بر روی ضریب شکست محیط سنجش⁹ اثر می‌گذارد. در این حسگرها محیط سنجش شامل یک لایه فلز و یک لایه دی‌الکتریک است که کوچکترین تغییرات حاصل از اندرکنش‌های زیستی شرایط تشدید پلاسمون‌های سطحی را در مرز مشترک لایه فلز و دی‌الکتریک تغییر می‌دهد. بنابراین

می‌توان از پدیده تشدید پلاسمون سطحی در آشکارسازی باکتری‌ها، ویروس‌ها، آنزیم‌ها، پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک و سلول‌ها یا بافت‌های سرطانی استفاده نمود [18-23]. از مزایای زیست‌حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی می‌توان به حساسیت بالا، تشخیص بدون برچسب، مقاومت بالا در برابر تغییرات دمایی محیط و امکان تشخیص مولکول‌های زیستی با غلظت و حجم کم اشاره نمود. پلاسمون‌های سطحی معمولاً توسط فوتون‌های نورمرئی یا فرابنفش برانگیخته می‌شوند و برای تحریک پلاسمون‌های سطحی از روش‌های مختلفی نظیر جفت‌شدگی منشور¹⁰ و توری¹¹ استفاده می‌شود [23-29]. یکی از روش‌های مبتنی بر منشور سامانه‌های کرچمان¹² هستند این سامانه‌ها به‌عنوان یکی از اساسی‌ترین پیکربندی‌های تشدید پلاسمون سطحی برای زیست‌حسگرها به شمار می‌روند که معمولاً توسط منشور و فیلم فلزی ساخته می‌شوند [30-36]. طراحی و ساخت زیست‌حسگرهای پلاسمونی متنوع با استفاده از نانو مواد دوبعدی حاکی از آن است که مواد نانو ساختار نقش تعیین‌کننده در بهبود پارامترهای عملکرد به‌ویژه حساسیت دارند. با پیشرفت فناوری نانو مواد، انتظار می‌رود که زیست‌حسگرهای پلاسمونی بتوانند مواد زیستی یا شیمیایی را با حساسیت و دقت بیشتری تشخیص دهند. این مقاله مروری به شرح زیر سازماندهی شده است: در ابتدا شرح مختصری از پدیده تشدید پلاسمون سطحی ارائه خواهد شد، سپس کاربردهای مختلف آن به ویژه در حوزه حسگری مطرح می‌شود. در ادامه سامانه‌های کرچمان مورد بررسی قرار خواهند گرفت و انواع نانو مواد دوبعدی کاربردی در طراحی زیست‌حسگرهای پلاسمونی و نیز روش‌های تولید آنها توضیح داده می‌شود. ساختارهای اخیر زیست‌حسگرهای پلاسمونی مبتنی بر سامانه‌های کرچمان براساس نانو مواد دوبعدی و روش‌های تحلیل پارامترهای عملکرد حسگرها شرح داده می‌شود. در پایان نتیجه‌گیری و نیز چشم‌اندازهای آینده در این زمینه ارائه می‌گردد.

¹⁰ Prism¹¹ Grating¹² Kretschmann¹ Hexagonal Boron nitride (h-BN)² Transition Metal Dichalcogenides (TMDCs)³ Black phosphorus (BP)⁴ layered Transition Metal Oxide (LTMOs)⁵ layered halide perovskites⁶ Carbide and Nitride Transition Metal (MXenes)⁷ Surface Plasmon Resonance (SPR)⁸ Label Free⁹ Sensing Medium

براساس اینکه کدام یک از مشخصه‌های نوری‌شان با پلاسمون‌های سطحی برهم‌کنش دارد به انواع مدولاسیون‌های شدت⁴، زاویه‌ای⁵ و طول موج⁶ دسته‌بندی می‌شوند [48، 49]. شکل 1، مدولاسیون شدت، زاویه‌ای و طول موج را نشان می‌دهد. در مدولاسیون شدت، طول موج و زاویه نور فرودی ثابت است و با اندازه‌گیری میزان تغییرات در شدت نور بازتابشی فرآیند حسگری صورت می‌گیرد در حالی که در مدولاسیون زاویه‌ای طول موج نور فرودی ثابت است و پاسخ تشدید پلاسمون سطحی از طریق پویش زاویه تابش حاصل می‌شود. در مدولاسیون طول موج نیز، زاویه تابش ثابت است و طول موج منع نور برای بدست آوردن پاسخ تشدید پلاسمون سطحی تغییر می‌کند. معمولاً برای اندازه‌گیری پارامترهای عملکرد همچون حساسیت در زیست‌حسگرهای SPR مدولاسیون طول موج و زاویه‌ای بیشتر استفاده می‌شوند [48، 49].



شکل 1- روش‌های مدولاسیون
(الف) شدت (ب) زاویه‌ای (ج) طول موج [49].

پیکربندی کرچمان

از آنجایی که بین مود پلاسمون‌های سطحی و نور در فضای آزاد عدم تطابق اندازه حرکت⁷ نوری وجود دارد، تزویج کردن فوتون با پلاسمون‌های سطحی به روش بازتاب کلی ضعیف شده⁸ (ATR) و از طریق سامانه‌های کرچمان امکان‌پذیر می‌شود. پیکربندی کرچمان به‌طور

پدیده تشدید پلاسمون سطحی

پلاسمون‌ها نوسان‌های همدوس الکترون‌های آزاد در فصل مشترک فلز و دی‌الکتریک هستند که به دو شکل پلاسمون پلاریتون‌های سطحی¹ و پلاسمون‌های سطحی جایگزیده² وجود دارند. پلاسمون پلاریتون‌های سطحی امواج الکترومغناطیسی هستند که در فصل مشترک فلز و دی‌الکتریک انتشار می‌یابند [37-40]. این امواج در اثر تزویج نوسان پلاسمون‌های سطحی با پرتو نور فرودی ایجاد می‌شوند که دامنه میدان الکترومغناطیسی این امواج در راستای عمود بر فصل مشترک میرا می‌گردد. در حالی که پلاسمون‌های سطحی جایگزیده تحریک غیرانتشاری الکترون‌های فلز هستند که میدان الکترومغناطیسی به آنها تزویج شده است و این مودها درون ذرات کوچک فلزی در یک میدان الکترومغناطیسی نوسانی به وجود می‌آیند [41-43]. عملکرد حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی عمدتاً به محیط دی‌الکتریک، فلزات و محیط حسگری بستگی دارد و نیز تحت تأثیر عمق نفوذ پلاسمون‌های سطحی و برهم‌کنش نور فرودی با امواج پلاسمون سطحی است. به‌طور کلی، فلزات نجیب مانند طلا (Au)، نقره (Ag)، آلومینیوم (Al) و مس (Cu) مواد پلاسمونیک پرکاربرد برای حسگرهای SPR هستند. اما نقره نسبت به سایر فلزات ارجحیت دارد زیرا تشدید پلاسمون‌های سطحی در فلز نقره در محدوده طول‌موج‌های مرئی رخ می‌دهد از سوی دیگر پایداری شیمیایی، میل ترکیبی زیستی بالا و حساسیت قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. علاوه بر این فلز نقره در مقایسه با طلا بسیار مقرون‌به‌صرفه‌تر است و نیز تلفات ذاتی آن از طلا و مس کمتر است بنابراین در مقایسه با دیگر فلزات نجیب، کاربرد بیشتری دارد [44-48]. در حسگرهای SPR، تغییرات ناشی از حضور یا اندرکنش آنالیت³ در سطح حسگر باعث تغییرات ضریب شکست می‌شود که این امر، تغییرات ثابت انتشار پلاسمون‌های سطحی را در فصل مشترک فلز-دی‌الکتریک در پی دارد. در نتیجه شرایط تزویج، بین نور تابشی و پلاسمون‌های سطحی تغییر می‌کند که می‌توان این تغییرات را به عنوان خروجی حسگر، آشکارسازی نمود [47-50]. زیست‌حسگرهای پلاسمونی

⁴ Intensity Modulation

⁵ Angular modulation

⁶ Wavelength modulation

⁷ Momentum Mismatching

⁸ Attenuated Total Reflection (ATR)

¹ Surface plasmon polaritons

² Localized Surface Plasmons

³ Analyte

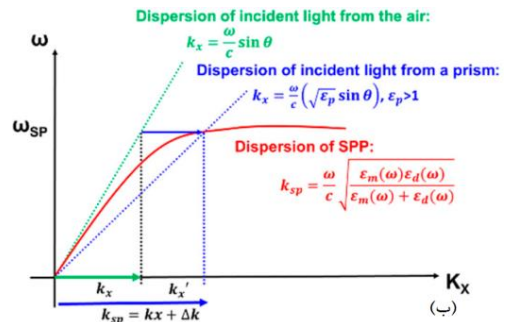
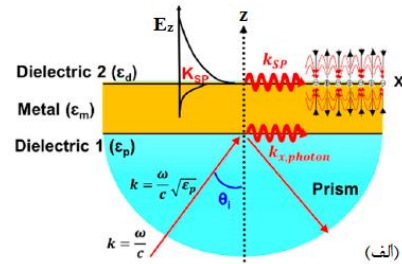
بزرگی $k_x = \omega / c \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta$ خواهد بود [1, 5, 6, 48]. اگر عدد موج فوتون با عدد موج پلاسمون‌های سطحی در زاویه‌ای همچون θ برابر شود، آنگاه پلاسمون‌ها تحریک می‌شوند. بر این اساس با تنظیم زاویه تابش نور فرودی، جفت‌شدگی و در نتیجه تلاقی نمودار پاشندگی فوتون و پلاسمون‌های سطحی حاصل می‌شود. لازم به ذکر است که برای امواج پلاسمون سطحی فقط قطبش مغناطیسی عرضی² (TM) وجود دارد. این امواج به صورت نمایی در فصل مشترک دی‌الکتریک و فلز میرا می‌شوند. ثابت انتشار امواج پلاسمون سطحی با رابطه زیر تعریف می‌شود [1, 5, 6, 48]:

(1)

$$k_x = \beta_{sp} \Rightarrow \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \theta_{sp} = \sin^{-1} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m (\epsilon_p)}}$$

که در آن c سرعت نور، ϵ_m ثابت دی‌الکتریک فلز، ϵ_d ثابت دی‌الکتریک عایق و ϵ_p ثابت دی‌الکتریک منشور است. در زاویه جفت‌شدگی (SP)، که انرژی نور فرودی مود پلاسمون سطحی را تغذیه می‌کند پرتوهای بازتاب کلی ضعیف‌تر می‌شوند. در عمل، شدت موج بازتاب به صورت تابعی از زاویه نور فرودی اندازه‌گیری می‌شود، که فرورفتگی در شدت موج بازتاب نشان‌دهنده جذب نور فرودی و تحریک پلاسمون‌های سطحی است (شکل). اگرچه تشدید پلاسمون‌های سطحی به روش پیکربندی کرچمان اغلب در کاربردهای حسگری و زیست‌حسگری مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما این روش معایبی نیز دارد. چون، منشور بایستی بر روی یک گونیومتر³ نصب شود، این امر منجر به افزایش هزینه تجهیزات حسگر می‌گردد. از سوی دیگر، برای دریافت سیگنال نور مدوله شده SPR قوی، میز منشور و آشکارساز باید همزمان با استفاده از یک موتور چرخاننده دو محوری بچرخند. بنابراین برای بدست آوردن مقدار بهینه نور در خروجی، پیکربندی حسگر باید بارها تنظیم شود، که به میزان قابل توجهی به زمان مورد نیاز برای راه‌اندازی اضافه می‌کند [1, 5, 6, 48].

گسترده‌ای در کاربردهای حسگری و زیست‌حسگری استفاده می‌شود که در آن یک لایه فلزی مانند طلا یا نقره با ضخامت مناسب بر سطح منشور اعمال می‌شود [1, 5, 6, 48]. همان‌طور که در شکل 2 دیده می‌شود برای تشدید پلاسمون‌های سطحی باید نمودار پاشندگی¹ پلاسمون‌های سطحی با پاشندگی فوتون در یک نقطه تلاقی نمایند. از آنجاکه نمودار پاشندگی پلاسمون‌های سطحی همواره زیر خط نور قرار دارد، نمودار پاشندگی فوتون را در هیچ نقطه‌ای قطع نمی‌کند [1, 5, 6, 48].

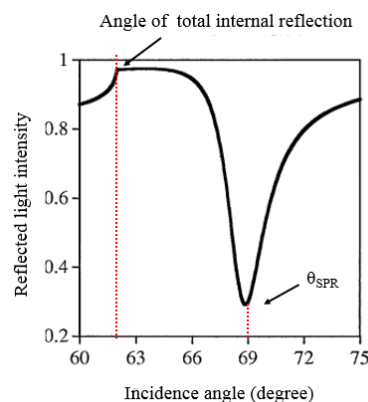


شکل 2- الف) جفت‌شدگی منشور با پیکربندی کرچمان
ب) نمودار پاشندگی فوتون و پلاسمون‌های سطحی (نقطه‌چین سبز پاشندگی نور فرودی از فضای آزاد، نقطه‌چین آبی پاشندگی نور فرودی از منشور و خط قرمز پاشندگی پلاسمون سطحی) [48].

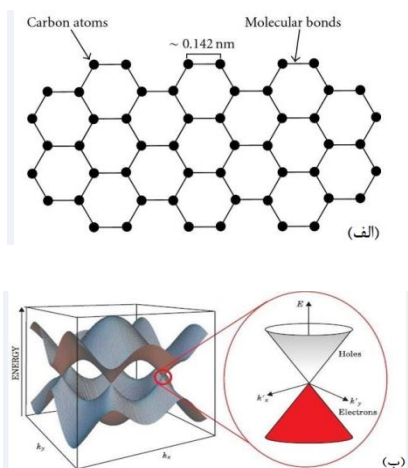
اما در روش جفت‌شدگی منشور با پیکربندی کرچمان، چنانچه ثابت دی‌الکتریک منشور بزرگتر از یک باشد فوتونی که از میان منشور با زاویه‌ای مانند θ ، بگذرد دارای بردار موجی موازی با فصل مشترک و به

² Transverse Magnetic polarization (TM)³ Goniometer¹ Dispersion

لانه زنبوری گرافن و همچنین ساختار نوار الکترونی تک‌لایه گرافن نشان داده شده است. گرافن تک‌لایه به ضخامت 0/34 نانومتر از نظر نوری شفاف است و تنها 2/3% از نور مرئی را جذب می‌کند، با افزایش تعداد لایه‌های گرافن می‌توان جذب نوری آن را افزایش داد. این ماده یک شبه‌فلز دارای شکاف نوار انرژی صفر است، که با تبدیل گرافن به نانونوارهای گرافنی می‌توان الکترون را در یک جهت محدود کرد و سبب باز شدن شکاف نوار انرژی در گرافن شد. باز شدن شکاف نوار انرژی گرافن سبب هدایت پلاسmoniها می‌شود که این قابلیت تنظیم‌پذیر است. گرافن در مقایسه با فلزات پلاسmoni همچون طلا و نقره از مزایایی همچون قابلیت تنظیم‌پذیری، تمرکز فوق‌العاده و اتلاف کم برخوردار است که بستری عالی برای کاربردهای حسگری و زیست‌حسگری فراهم می‌کند [20، 23، 42].



شکل 3- طیف بازتاب تابعی از زاویه نور فرودی در منشور برای تحریک پلاسmoniهای سطحی [48].



شکل 4- الف) ساختار دوبعدی و شبکه لانه زنبوری گرافن
ب) ساختار نوار الکترونی تک‌لایه گرافن [42].

دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه

دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه گروهی دیگر از مواد دوبعدی با رابطه عمومی MX_2 هستند که در آنها M مخفف فلز (مولیبدن (Mo) یا تنگستن (W)) و X به کالکوژنید (گوگرد (S)، سلنیوم (Se) یا تلوریم (Te)) اشاره دارد. از جمله مهمترین TMDCs می‌توان دی‌سولفید مولیبدن (MoS_2)، دی‌سلنید مولیبدن ($MoSe_2$).

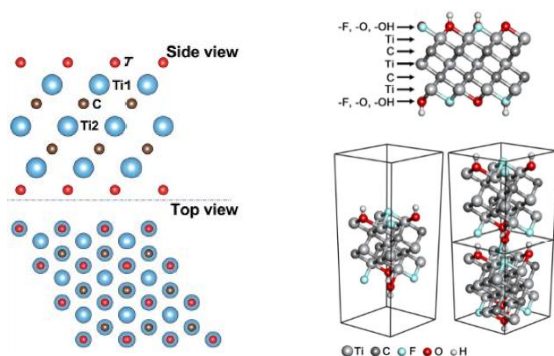
نانومواد دوبعدی

بُعد مواد، یکی از عوامل اصلی در تعیین ویژگی‌های مواد به شمار می‌رود. نانو مواد دو بعدی، گروهی از مواد هستند که یک بُعدشان در مقیاس نانومتر (کمتر از 100 نانومتر) قرار دارد. این مواد دارای خواص فیزیکی و ساختاری مطلوبی هستند و به دلیل جذب سطحی عالی، شکاف نوری مستقیم و خواص ویژه نوری، شیمیایی، حرارتی، مغناطیسی و الکتریکی برای کاربرد در زیست‌سگرها بسیار مناسب هستند. پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد با ترکیب مواد نانو ساختاری همچون گرافن، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، مکسین‌ها و فسفر سیاه با فلزات نجیب، حساسیت حسگرها به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد [19-23].

گرافن

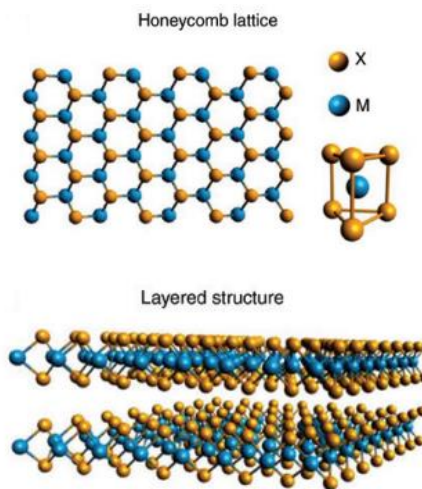
گرافن با ساختار دوبعدی و شبکه لانه زنبوری از پیوند کووالانسی اتم‌های کربن به ضخامت یک اتم وجود آمده است که طول پیوند کربن - کربن در گرافن در حدود 0/142 نانومتر است. گرافن دارای خواص فوق‌العاده همچون رسانندگی الکتریکی و گرمایی، چگالی و تحرک‌پذیری بالای حامل‌های بار، رسانندگی نوری و خواص مکانیکی است [20، 23، 42]. در شکل 4 ساختار دوبعدی و شبکه

هیدروکسیل (OH)، اکسیژن (O) و فلورین (F) است. این مواد یکی از بزرگترین خانواده مواد دوبعدی را تشکیل می‌دهند که شامل کاربیدها، کربونیتربیدها و نیتربیدهای فلزات واسطه هستند [51, 50, 16, 11]. در بین انواع مکسین‌ها، کاربید تیتانیوم (Ti₃C₂T_x MXene)، با زدایش کردن انتخابی لایه‌های آلومینیومی از Ti₃AlC₂ در محلول آبی اسید هیدروفلوئوریک در دمای اتاق تولید می‌شود که با قرار گرفتن در محلول آبی سطوح منتهی شده به گروه‌های عاملی سطحی تشکیل می‌شوند. ساختار بلوری مکسین کاربید تیتانیوم در نمای کنار و بالا در شکل 6 نشان داده شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی سطحی می‌توانند تا حد زیادی بر خواص ساختاری، الکترونی و نوری MXenes تاثیرگذار باشند. به گونه‌ای که ویژگی‌های نوری و رفتار پلاسمونیکی Ti₃C₂T_x MXene را می‌توان توسط ضخامت لایه‌ها و گروه‌های عاملی سطحی ایجاد شده در فرآیند تولید، کنترل و تنظیم نمود [50, 16, 11]. مکسین کاربید تیتانیوم از رسانایی حرارتی، الکتریکی و نوری بالا، انعطاف‌پذیری، جذب سطحی بالا، زیست‌سازگاری² فوق‌العاده، قابلیت تنظیم‌پذیری³ و سطحی آبدوست⁴ برخوردار است و گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای پلاسمونی به ویژه در ساخت حسگرها محسوب می‌شود. [50, 16].



شکل 6- نمای کنار و بالا برای ساختار بلوری Ti₃C₂T_x MXene [50].

دی‌سولفید تنگستن (WS₂) و دی‌سلنید تنگستن (WSe₂) را برشمرد [14, 27]. در شکل 5 ساختار لانه زنبوری TMDCs نشان داده شده است همان‌طور که ملاحظه می‌شود این مواد دارای شبکه شش‌ضلعی هستند. علاوه بر این، از ویژگی‌های ممتازی همچون تحرک الکترونی و جذب نوری بالا، انعطاف‌پذیری و پایداری گرمایی برخوردار هستند. اغلب این مواد شکاف نواری مستقیم کمتر از 2 الکترون - ولت در ناحیه مادون قرمز نزدیک و مرئی دارند که در حوزه فوتونیک و پلاسمونیک پرکاربرد هستند. این مواد دارای شکاف نواری پهن هستند و تولید تک‌لایه آنها شکاف نوار انرژی را از مستقیم به غیرمستقیم تغییر می‌دهد. در دمای اتاق، شکاف نواری توده MoS₂، WS₂ و MoSe₂ به ترتیب برابر با 0/75، 0/80، 0/89 و 0/97 الکترون - ولت و برای نوع تک‌لایه MoS₂، MoSe₂، WS₂ و WSe₂ شکاف نواری به ترتیب برابر با 1/89، 01/58، 2/05 و 1/61 الکترون - ولت می‌باشد [14, 27].



شکل 5- ساختار شبکه شش‌ضلعی TMDCs، که در آن M فلز و X کالکوژنید است [14].

مکسین‌ها (MXenes)

مکسین‌ها با رابطه عمومی $Mn+1XnTx$ معرفی می‌شوند که در آن حرف M نشان‌دهنده فلزات واسطه، X کربن و یا نیتروژن، نمایه n عددی متغیر بین 1 تا 3 و TX نیز معرف گروه‌های عاملی سطحی¹ همچون

² Biocompatibility

³ Tunability

⁴ Hydrophilic

¹ Surface functional groups

فسفر سیاه

ماده با ابعاد نانو تبدیل می‌گردد، این روش مستلزم کاهش اندازه به کمترین میزان ممکن تا مقیاس نانومتری است [14, 19, 42, 50].

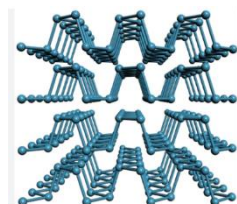
روش لایه‌لایه‌کردن شیمیایی

تولید مواد دوبعدی از بالا به پایین به روش لایه‌لایه‌کردن⁵ شیمیایی انجام می‌شود، در این روش پیوندهای بین لایه‌ها به‌صورت شیمیایی، شیمیایی - حرارتی یا شیمیایی - مکانیکی شکسته می‌شوند و بیشتر فرآیندهای لایه‌برداری شیمیایی در مایعات انجام می‌شود. به‌عنوان مثال تولید مکسین کاربید تیتانیوم به روش لایه‌لایه‌کردن شیمیایی، به‌طور معمول با زدایش⁶ پیش‌ماده لایه‌ای شروع می‌شود که در اسید هیدروفلوئوریک یا محلول لیتیم فلورید / اسید هیدروکلریک (LiF/HCl)، انجام می‌شود. در نتیجه عملیات زدایش انتخابی در محلول آبی - اسیدی، ساختارهای مکسین شکل می‌گیرند. روش لایه‌لایه‌کردن شیمیایی کم‌هزینه و پربازده است و در حال حاضر به روش اصلی ساخت نانو مواد دوبعدی تبدیل شده است [14, 19, 42, 50].

روش رسوب بخار شیمیایی

تولید مواد دوبعدی از پایین به بالا به روش رسوب بخار شیمیایی⁷ صورت می‌گیرد در این روش، بسیاری از پارامترها مانند دمای زیرلایه، مقدار و نوع پیش‌ماده، سرعت تغییر دما، زمان رشد، فشار، جریان گاز حامل می‌توانند فرآیند رسوب‌گذاری لایه مواد دوبعدی را تحت تاثیر قرار دهند. در این روش پیش‌ماده به محفظه واکنش وارد می‌شود و سپس به سمت زیرلایه حرکت کرده و رسوب می‌کند. انتقال پیش‌ماده در حالت بخار یا گاز به وسیله همرفت و انتشار صورت می‌گیرد. در طی این فرآیند محصولات فرعی فراری تشکیل می‌شود که از زیرلایه جدا شده و از محفظه خارج می‌گردد. مزیت اصلی روش رسوب بخار شیمیایی نسبت به لایه‌لایه‌کردن شیمیایی، مساحت بزرگتر به‌دست‌آمده در این روش است. از سوی دیگر تولید

این ماده نیز همچون دیگر مواد دوبعدی به‌دلیل خواص بسیار عالی ساختاری، مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری و ارتعاشی مورد توجه محققان قرار گرفته است [19, 23, 31]. شکل 7 ساختار چند لایه فسفر سیاه را نشان می‌دهد. فسفر سیاه دارای ساختار شش‌ضلعی دوبعدی است که بین لایه‌های آن برهم‌کنش‌های واندروالسی¹ وجود دارد، ضخامت هر لایه فسفر سیاه حدود 0/6 نانومتر است. شکاف انرژی فسفر سیاه توده‌ای حدود 0/3 الکترون - ولت است در حالی که شکاف انرژی نوع تک‌لایه آن حدود 2 الکترون - ولت است. خواص ویژه فسفر سیاه، مانند شکاف نواری قابل تنظیم، تحرک حامل بالا، سطح ویژه بزرگ، جذب قوی در مناطق فرابنفش و نزدیک به مادون قرمز و زیست‌سازگاری عالی آن را به عنوان یک ماده بالقوه برای طراحی و ساخت حسگرها و زیست‌حسگرها تبدیل کرده است [19, 23, 31].



شکل 7- ساختار چند لایه فسفر سیاه [19].

روش‌های تولید مواد دوبعدی

در حال حاضر روش‌های تولید مواد دوبعدی به دو روش سنتز بالا به پایین² و سنتز پایین به بالا³ انجام می‌شود. در روش سنتز پایین به بالا با تجمع اتم‌ها در شرایط خاص، ساختار اتمی از ابتدا و اتم به اتم تشکیل می‌شود. در حالی که در رویکرد سنتز بالا به پایین برای تولید ماده هدف، یک ماده توده‌ای⁴ را شکل‌دهی و اصلاح می‌کنند. در حقیقت یک ماده بزرگ با کاهش ابعاد و شکل‌دهی مناسب، به یک

⁵ Exfoliation

⁶ Etching

⁷ Chemical vapor deposition (CVD)

¹ Vanderwaals

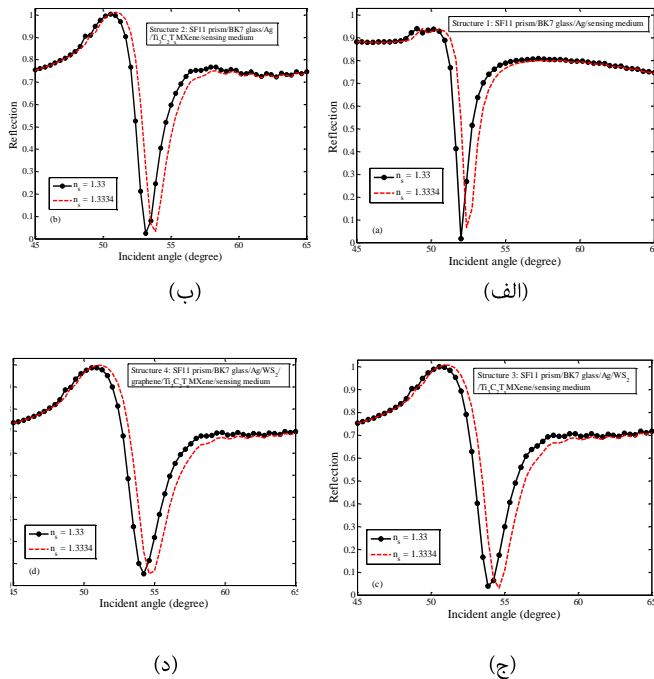
² Top-Down MXene Synthesis

³ Bottom-Up MXene Synthesis

⁴ Bulk

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در زیست‌حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی مبتنی بر پیکربندی کرچمان با تمرکز بر مواد دوبعدی

شکل 8- ساختار زیست‌حسگر تشدید پلاسمون سطحی پیشنهاد شده در [10]. برای ارزیابی اثر و نقش هر یک از مواد لایه‌ای بکاررفته در طراحی زیست‌حسگر مذکور چهار ساختار بررسی شده که در جدول یک فهرست شده‌اند. شکل 9 طیف بازتاب را برای هر چهار ساختار قبل از جذب مولکول‌های زیستی ($RI=1/33$ RIU) و پس از جذب مولکول‌های زیستی ($RI=1/3334$ RIU) نشان می‌دهد. حساسیت بدست‌آمده در ساختارهای 1، 2، 3 و 4 به ترتیب برابر با $117/64 \text{ deg/RIU}$ ، $132/35 \text{ deg/RIU}$ ، $155/88 \text{ deg/RIU}$ و $182/35 \text{ deg/RIU}$ گزارش شده است. یافته‌ها حاکی از آن است که زیست‌حسگر پیشنهاد شده (ساختار 4) دارای بیشترین حساسیت در مقایسه با سه ساختار دیگر است، که این افزایش حساسیت به علت محصور شدن حامل‌های بار و افزایش برهم‌کنش نور - ماده است که با ترکیب لایه‌های Ti_3C_2Tx MXene با گرافن و WS_2 ایجاد شده است [10].

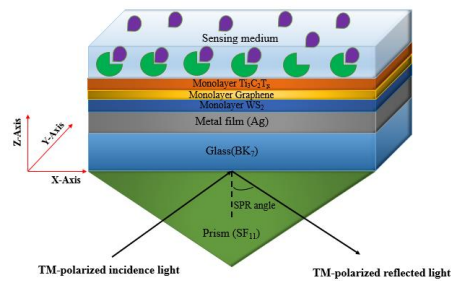


شکل 9- طیف بازتاب برحسب زاویه فرودی برای الف) ساختار 1 (ب) ساختار 2 (ج) ساختار 3 و (د) ساختار 4 (ساختار پیشنهادی) [10].

محصولات فرعی فرار که اغلب سمی نیز هستند از محدودیت‌های این فرآیند محسوب می‌شود [14، 19، 42، 50].

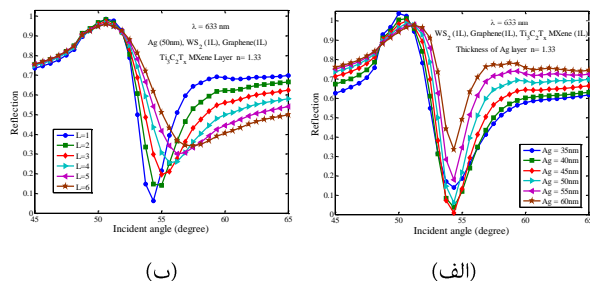
عملکرد زیست‌حسگرهای SPR مبتنی بر پیکربندی کرچمان براساس نانومواد دوبعدی

در این بخش به تحلیل و بررسی زیست‌حسگرهای SPR مبتنی بر پیکربندی کرچمان با استفاده از نانو مواد دوبعدی می‌پردازیم. در سال 2022 یک زیست‌حسگر پلاسمونی با ماده دوبعدی Ti_3C_2Tx MXene برای تشخیص اسید اوریک با استفاده از تثبیت آنزیم اورات اکسیداز طراحی شد [10]. ساختار زیست‌حسگر پلاسمونی پیشنهاد شده براساس پیکربندی کرچمان در شکل 8 آورده شده است. طرح پیشنهاد شده شامل منشور SF11، شیشه BK7، فلز نقره، دی‌سولفید تنگستن، گرافن، مکسین کاربید تیتانیوم و محیط حسگری است. در پژوهش انجام شده برای مدل‌سازی زیست‌حسگر پلاسمونی و حل معادلات ماکسول از روش عددی تفاضل محدود در حوزه زمان¹ (FDTD) استفاده شده است. عملکرد زیست‌حسگر با استفاده از روش مدولاسیون زاویه‌ای مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است که در آن منبع نور تابشی یک موج تخت با قطبش TM در طول موج 633 نانومتر فرض شده است. در زیست‌حسگر پیشنهاد شده برای تحریک پلاسمون‌های سطحی زاویه منبع نور فرودی در محدوده 40 تا 80 درجه متغیر در نظر گرفته شده است. همچنین برای اینکه انرژی الکترومغناطیسی تابیده شده به مرز جذب شود و بازتاب مرز کاهش یابد، از شرایط مرزی جذب لایه کاملاً مطابقت یافته² (PML) استفاده شده است [10].



¹ Finite Difference Time Domain (FDTD)

² Perfectly Matched Layers (PML)



شکل 10- طیف بازتاب برحسب زاویه فرودی (الف) به ازای ضخامت‌های مختلف نقره

(ب) به ازای تعداد لایه‌های مختلف Ti3C2Tx MXene [10].

در **Error! Not a valid bookmark self-reference.** اثر

ضخامت فلز نقره و تعداد لایه‌های Ti3C2Tx MXene بر پارامترهای عملکرد زیست‌حسگر حساسیت (S)، دقت تشخیص (DA)، ضریب شایستگی (FOM) و پهنای طیف در نصف مقدار بیشینه (FWHM) برای ساختار پیشنهاد شده خلاصه شده است.

جدول 2- اثر ضخامت نقره و تعداد لایه‌های MXene (با تک لایه‌های ثابت WS2 و گرافن) بر پارامترهای عملکرد زیست‌حسگر پیشنهاد شده در [10].

ضخامت Ag (nm)	تعداد لایه‌های Ti3C2Tx MXene	S (deg/RIU)	DA (1/deg)	FOM (1/RIU)	FWHM (deg)
50	L = 1	182/35	0/193	35/20	5/18
50	L = 2	202/94	0/184	37/51	5/41
40	L = 1	176/47	0/141	24/92	7/08
45	L = 1	180/88	0/162	29/41	6/15
50	L = 3	232/35	0/177	41/26	5/63
50	L = 4	273/53	0/151	41/50	6/59
55	L = 1	188/23	0/229	43/17	4/36
35	L = 1	161/76	0/132	21/48	7/53

وو و همکارانش⁵ [46] یک زیست‌حسگر پلاسمونی مبتنی بر پیکربندی کرچمان که ساختار ناهمگونی⁶ از چند ماده دوبعدی بود، ارائه دادند. در شکل 11 ساختار زیست‌حسگر تشدید پلاسمون

جدول 1- چهار ساختار زیست‌حسگر تشدید پلاسمون سطحی ارائه شده در [10].

ساختار	ترتیب لایه‌ها
ساختار 1	SF11 prism/ BK7/ Ag/ sensing medium
ساختار 2	SF11 prism/ BK7/ Ag/ Ti3C2Tx MXene/ sensing medium
ساختار 3	SF11 prism/ BK7/ Ag/ WS2/ Ti3C2Tx MXene/ sensing medium
ساختار 4 (پیشنهاد شده)	SF11 prism/ BK7/ Ag/ WS2/ graphene/ Ti3C2Tx MXene/ sensing medium

این گروه پژوهشی برای رسیدن به بیشترین حساسیت و کمینه بازتاب، ضخامت نقره و تعداد لایه‌های MXene را ارزیابی نمودند. شکل 10 طیف بازتاب را برای ضخامت‌های مختلف نقره و تعداد لایه‌های مختلف Ti3C2Tx MXene نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت لایه نقره از 35 تا 50 نانومتر، تشدید پلاسمونی تقویت می‌شود، درحالی‌که برای ضخامت‌های بزرگتر از 50 نانومتر تشدید پلاسمونی تضعیف شده است که این امر به دلیل افزایش تلفات نور در ضخامت‌های زیاد فلز نقره است. علاوه بر این، با افزایش تعداد لایه‌های MXene از یک لایه تا شش لایه کمینه بازتاب زیاد می‌گردد و دره پلاسمونی تضعیف می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش تعداد لایه‌های MXene از یک لایه تا چهار لایه حساسیت افزایش چشمگیری دارد. براساس نتایج گزارش شده، بالاترین حساسیت¹، ضریب شایستگی² و دقت تشخیص³ برای زیست‌حسگر پیشنهاد شده به ترتیب برابر با 41/50 1/RIU، 273/53 deg/RIU و 0/151 1/deg در ازای چهار لایه Ti3C2Tx MXene قابل دستیابی است [10].

⁴ Full Width at Half Maximum (FWHM)

⁵ Wu et al

⁶ Heterostructure

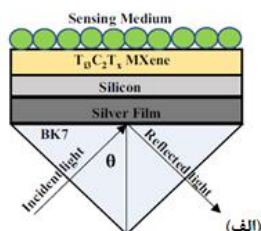
¹ Sensitivity

² Figure of Merit (FOM)

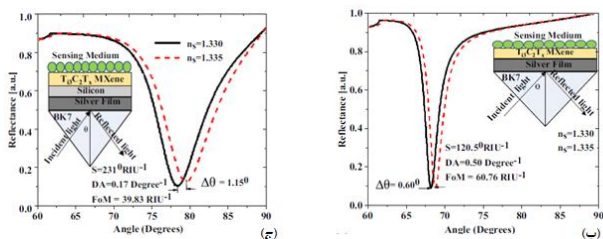
³ Detection Accuracy (DA)

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در زیست‌حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی مبتنی بر پیکربندی کرچمان با تمرکز بر مواد دوبعدی

در سال 2021 کومار و همکارانش¹ [47] ساختار حسگر پلاسمونی را با منشور BK7، فلز نقره، لایه‌ای از سیلیکون (Si) و مکسین دوبعدی ارائه دادند، به منظور تحلیل عددی ساختار، از روش ماتریس انتقال² (TMM) استفاده شده است (شکل 13 الف)). پژوهش‌های صورت گرفته نشان داد که استفاده از لایه مکسین به دلیل مساحت سطحی بیشتر و اندرکنش قوی بین ماده و نور، جذب مولکول‌های زیستی را تسهیل می‌کند.



(الف)



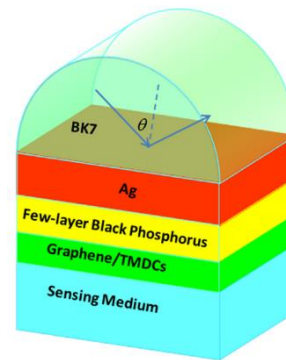
شکل 13- الف) ساختار زیست‌حسگر پیشنهاد شده

(ب) بازتاب نسبت به تغییرات ضریب شکست بدون لایه Si

(ج) با لایه Si [47].

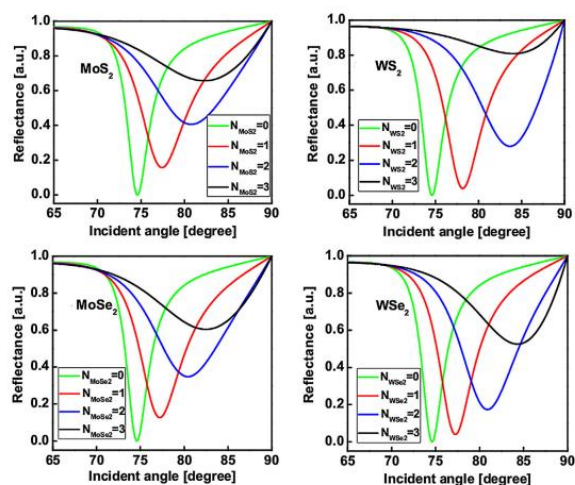
علاوه بر این حساسیت، دقت تشخیص و ضریب شایستگی برای فلز نقره به ضخامت 50 نانومتر، سیلیکون به ضخامت 5 نانومتر و برای تک‌لایه‌ای از مکسین، به ترتیب برابر با مقادیر 231 deg/RIU ، $0/171 \text{ deg}$ و $39/83 \text{ 1/RIU}$ حاصل شده است. براساس گزارش‌های انجام‌شده ساختار زیست‌حسگر بدون لایه سیلیکون از حساسیت، دقت تشخیص و ضریب شایستگی به ترتیب برابر با 120 deg/RIU ، $0/50 \text{ 1/deg}$ و $60/76 \text{ 1/RIU}$ برخوردار است که نشان می‌دهد استفاده از لایه سیلیکون، بین نقره و مکسین باعث بهبود عملکرد زیست‌حسگر شده است [47]. در سال 2018 گروه تحقیقاتی دیگری ساختار زیست‌حسگر پلاسمونی را برای تشخیص DNA با استفاده از منشور SF10، فلز طلا، دی‌سولفید تنگستن و گرافن پیشنهاد دادند (شکل 14 الف)) [45]. برای تحلیل رفتار

سطحی بر اساس ترکیب‌های مختلفی از فسفر سیاه، گرافن و لایه‌هایی از TMDCs نشان داده شده است.



شکل 11- حسگر SPR متشکل از فسفر سیاه، گرافن و TMDCs [46].

در شکل 12 طیف بازتاب با زاویه نور فرودی به ازای لایه‌هایی از TMDCs نشان داده شده است. با توجه به نمودار حداکثر مقدار حساسیت برای ساختار ناهمگون فسفر سیاه به ضخامت 5 نانومتر با تک‌لایه MoS₂، تک‌لایه WS₂، دو لایه MoSe₂، و دو لایه WSe₂ به ترتیب برابر با 218 deg/RIU ، 237 deg/RIU ، 229 deg/RIU و 279 deg/RIU حاصل شده است. این گروه تحقیقاتی توانستند بیشترین حساسیت 279 deg/RIU را برای ساختار ناهمگون فسفر سیاه و دو لایه WSe₂ به دست آورند [46].

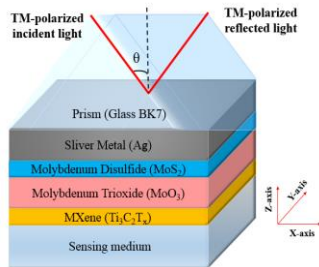


شکل 12- تغییرات طیف بازتاب و حساسیت با تعداد لایه‌های مختلفی از دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه [46].

¹ Kumar et al

² Transfer Matrix Method (TMM)

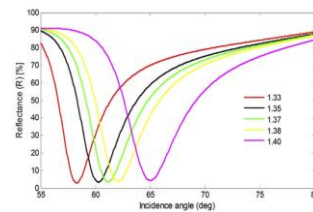
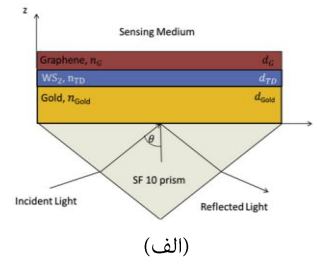
دیابت در بیماران استفاده شد. در طرح ارائه شده اولین لایه، منشور BK7، با ضریب شکست RIU 1/5151 در طول موج 633 نانومتر در نظر گرفته شده که فلز نقره روی آن رسوب می کند تا امکان تحریک پلاسمون های سطحی را فراهم کند. سپس، دی سولفید مولیبدن روی لایه نقره قرار می گیرد که برهم کنش های نور - ماده و جذب انرژی را افزایش دهد، زیرا بخش حقیقی ضریب شکست آن بزرگ است. لایه تری اکسید مولیبدن با شکاف نواری در حدود 2/39 تا 2/90 الکترون - ولت، بر لایه MoS2 لایه نشانی می شود. ضریب شکست مختلط MoS2 برابر با $n_{MoS2} = 5/0947 + 1/2327 i$ و ضریب شکست MoO3 برابر با $n_{MoO3} = 1/8233 + 0/00204 i$ در طول موج مرئی در نظر گرفته شده است [7]. ماده دوبعدی Ti3C2Tx MXene به عنوان لایه پنجم تعامل بین لایه ای و زیست سازگاری عالی را فراهم می کند و ضریب شکست آن برابر با $n_{MXene} = 2/38 + 1/33 i$ در طول موج 633 نانومتر است. آخرین لایه، محیط حسگری است که آنالیت ها در آن قرار دارند، از آنجا که Ti3C2Tx MXene مساحت سطحی بزرگی دارد و به دلیل ماهیت لایه ای آن، سطح تماس مناسبی را برای اتصال آنزیم گلوکز اکسیداز (GOx) فراهم می کند. آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت شده روی سطح مکسین تعامل با محلول گلوکز را امکان پذیر می کند. بنابراین هنگامی که گلوکز در محل های فعال² آنزیم قرار می گیرد، ضریب شکست محیط حسگری تغییر می کند و باعث جابجایی در زاویه تشدید پلاسمونی می شود. در این طرح غلظت محلول گلوکز در محدوده وزنی صفر تا 30 درصد در نظر گرفته شده و ضریب شکست آن از 1/3282 تا 1/377 (RIU) متغیر فرض شده است [7].



شکل 15- طرح واره زیست حسگر SPR پیشنهاد شده چندلایه برای تشخیص گلوکز [7].

² Active Sites

نوری حسگر پیشنهاد شده و محاسبه میدان های الکترومغناطیسی از روش ماتریس انتقال استفاده شده است. بررسی های انجام شده نشان داد که افزایش تعداد لایه های گرافن، بدون لایه WS2 حساسیت ساختار را بالا می برد، در حالی که موجب کاهش سایر پارامترهای عملکرد زیست حسگر همچون دقت تشخیص و ضریب کیفیت¹ می گردد. این گروه پژوهشی برای بهبود عملکرد ساختار زیست حسگر از تک لایه WS2، بین لایه گرافن و طلا استفاده نمودند و تغییرات طیف بازتاب را به ازای ضریب شکست های مختلف DNA بررسی کردند (شکل 14 (ب)). نتایج نشان داد که استفاده از دی سولفید تنگستن ضمن بهبود پارامترهای عملکرد زیست حسگر، حساسیت را به مقدار 95/71 deg/RIU و ضریب کیفیت را به میزان 1/19/25 افزایش می دهد [45].



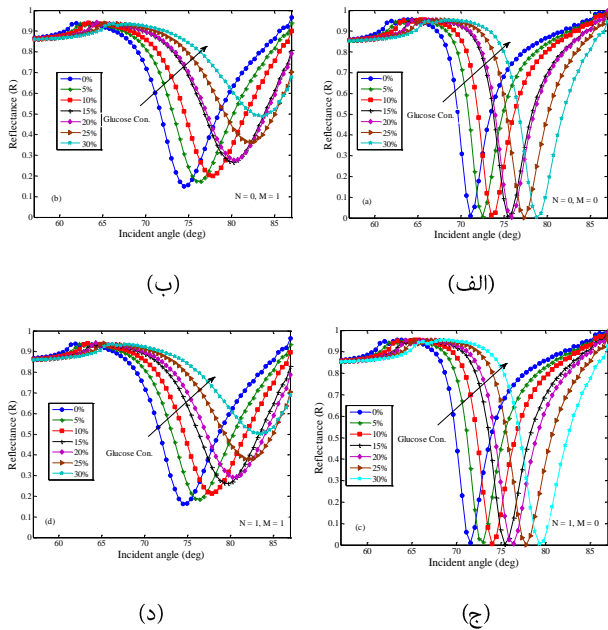
شکل 14- الف) ساختار زیست حسگر SPR برای تشخیص DNA (ب) نمودار بازتاب نسبت به ضریب شکست های مختلف DNA [45].

در سال 2023 یک زیست حسگر SPR مبتنی بر پیکربندی کرچمان بر اساس مدولاسیون زاویه ای و به روش عددی FDTD ارزیابی شد. حسگر پیشنهادی با استفاده از منشور BK7، فلز نقره، دی سولفید مولیبدن (MoS2)، تری اکسید مولیبدن (MoO3) و مکسین کاربید تیتانیوم (Ti3C2Tx MXene) طراحی شد همان گونه که در شکل 15 نشان داده شده است [7]. در این کار پژوهشی از غلظت های مختلف گلوکز در یک محلول آبی برای تشخیص وجود

¹ Quality Factor (QF)

مروری بر پیشرفت‌های اخیر در زیست‌حسگرهای تشدی پلاسمون سطحی مبتنی بر پیکربندی کرچمان با تمرکز بر مواد دوبعدی

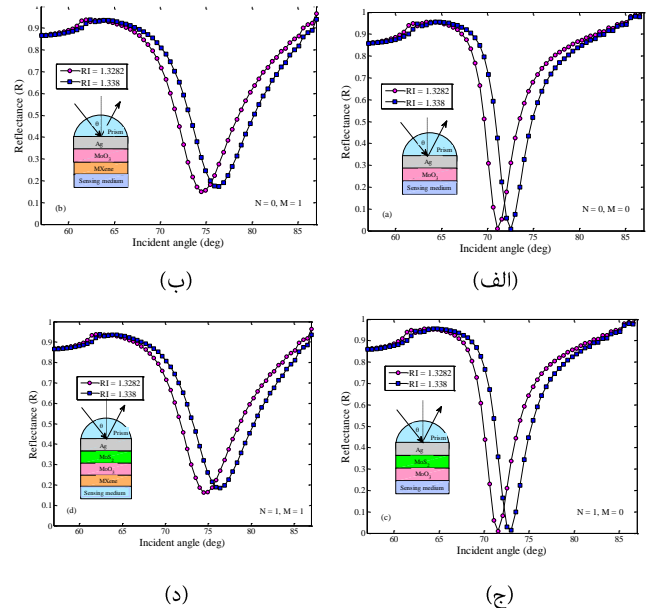
شکل 17 (الف) تا (د) جابجایی طیف بازتاب را با تغییرات غلظت گلوکز برای چهار ساختار نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که برای هر نمونه از محلول گلوکز، یک افت در طیف بازتاب وجود دارد و با افزایش غلظت نمونه، زاویه تشدید به سمت زوایای بزرگتر جابجا می‌شود. براساس نتایج گزارش شده ساختار پیشنهاد شده در مقایسه با سه ساختار دیگر دارای تغییرات طیفی بزرگتری است. بیشترین حساسیت برابر با $227/08 \text{ deg/RIU}$ در ساختار پیشنهاد شده با منشور BK7، نقره به ضخامت 45 نانومتر، تک‌لایه‌ای از MoS_2 ، ضخامت 10 نانومتر MoO_3 و سه لایه از MXene برای تشخیص گلوکز با $\Delta n = 0/0098 \text{ RIU}$ حاصل شده است [7].



شکل 17- بازتاب با غلظت‌های مختلف گلوکز
 (الف) $N = 0, M = 0$ (ب) $N = 0, M = 1$
 (ج) $N = 1, M = 0$ و (د) $N = 1, M = 1$ (ساختار پیشنهادی) [7].

به‌طور مشابه، پال و همکاران¹ [31] یک ساختار ناهمگون واندوالس را با استفاده از BP، TMDCs و MXene پیشنهاد کردند (شکل 18 (الف)). پارامترهای عملکرد حسگر SPR با تعداد لایه‌های

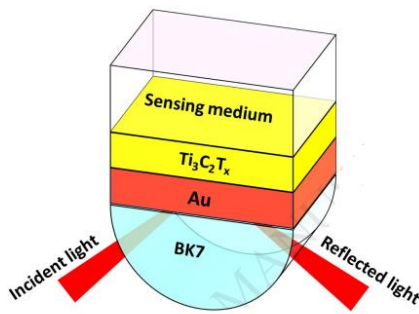
برای بررسی مزایای ساختار پیشنهاد شده، عملکرد چهار زیست‌حسگر در شکل 16 (الف) تا (د) ارزیابی شده است. در ساختار 1، شکل 16 (الف) با $N = 0$ و $M = 0$ ، که در آن N و M به ترتیب تعداد لایه‌های MoS_2 و MXene هستند حساسیت برابر با $147/96 \text{ deg/RIU}$ و جابجایی زاویه تشدید برابر با $1/450$ درجه برای تغییرات ضریب شکست $\Delta n = 0/0098 \text{ RIU}$ در محیط سنسجس حاصل شد. در ساختار 2، **Error! Reference source not found.** در ساختار 16 (ب) با $N = 0$ و $M = 1$ ، جابجایی زاویه تشدید برابر با $1870/1 \text{ deg/RIU}$ درجه و حساسیت برابر با $190/82 \text{ deg/RIU}$ درجه در ساختار 3، شکل 16 (ج) با $N = 1$ و $M = 0$ حساسیت برابر با $148/11 \text{ deg/RIU}$ و جابجایی زاویه تشدید $1/451$ درجه تعیین شد. در ساختار 4، شکل 16 (د) با $N = 1$ و $M = 1$ حساسیت برابر با $196/94 \text{ deg/RIU}$ و جابجایی زاویه تشدید $1/930$ درجه حاصل شد. براساس نتایج گزارش شده ساختار 4 (زیست‌حسگر پیشنهاد شده) به دلیل وابستگی به راندمان جذب لایه‌های مختلف، حساسیت بالاتری را در مقایسه با سه ساختار دیگر نشان می‌دهد [7].



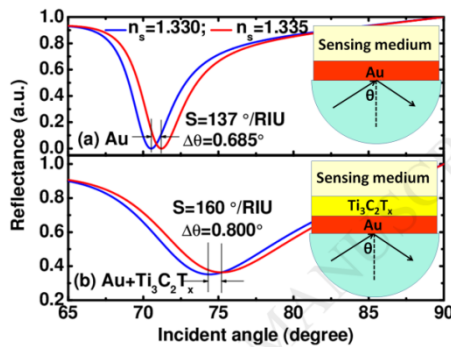
شکل 16- طیف بازتاب با زاویه نور فرودی
 (الف) $N = 0, M = 0$ (ب) $N = 0, M = 1$
 (ج) $N = 1, M = 0$ و (د) $N = 1, M = 1$ (ساختار پیشنهادی) [7].

¹ Pal et al

MXene به ساختار، حساسیت حسگر به حدود 160 deg/RIU می‌رسد (شکل 19 (ب)). همچنین حساسیت حسگر نسبت به تغییرات نوع فلز به ازای طلا (Au)، نقره (Ag)، آلومینیوم (Al) و مس (Cu)، و تعداد لایه‌های مختلف MXene مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج بررسی‌های انجام شده افزایش 46 درصدی حساسیت را نشان داد که با فلز Al و با 12 لایه MXene حاصل شد [16].



(الف)



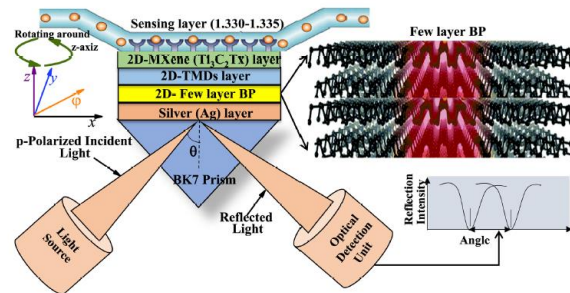
(ب)

شکل 19- (الف) ساختار زیست حسگر SPR با استفاده از MXene (ب) تغییرات طیف بازتاب با زاویه نور فرودی [16].

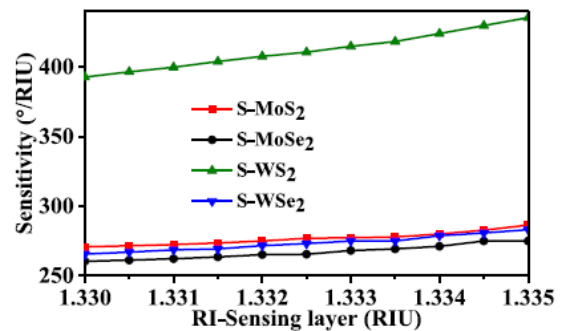
چشم‌اندازهای آینده

در دهه‌های اخیر، شیوع بیماری‌های انسانی به‌طور پیوسته افزایش یافته است، از این رو محققان باید استفاده از سیستم‌های زیست حسگری با دسترسی آسان، دقت تشخیص و حساسیت بالا را برای منافع عمومی گسترش دهند. تا به حال، زیست حسگرهای متنوعی ارائه شده‌اند که

BP، MXene و TMDCs مختلف بررسی شد. این گروه تحقیقاتی توانستند به حساسیت قابل توجه 388 deg/RIU با ۱ لایه BP، تک لایه MXene و سه لایه WS2 دست یابند. علاوه بر این، ضریب شایستگی برابر با 54/04 1/RIU و دقت تشخیص برابر با 0/139 1/deg از نتایج دیگر ساختار حسگر پیشنهادی این گروه تحقیقاتی است.



(الف)



(ب)

شکل 18- (الف) ساختار حسگر SPR با فسفر سیاه، MXene و TMDCs (ب) تغییرات حساسیت نسبت به تغییرات ضریب شکست لایه حسگری به ازای TMDCs مختلف [31].

در سال 2018 یک حسگر تشدید پلاسمون سطحی با استفاده از مکسین پیشنهاد شده است. ساختار ارائه شده از منشور BK7، لایه‌هایی از فلز طلا و MXene تشکیل شده است (شکل 19 (الف)). بررسی‌های انجام شده نشان داد با تغییر ضریب شکست برابر با $\Delta n = 0/005$ در ناحیه سنجش، ساختار حسگر بدون لایه MXene، دارای حساسیت 137 deg/RIU است و با اضافه شدن لایه

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مروری بر زیست‌حسگرهای SPR مبتنی بر منشور با پیکربندی کرچمان انجام شد. ساختارهای مختلفی از حسگرهای SPR با استفاده از انواع مواد دوبعدی مورد مطالعه قرار گرفته شد. پارامترهای عملکرد زیست‌حسگرها همچون حساسیت، ضریب شایستگی و دقت تشخیص بررسی شدند. در جدول 3 پارامترهای عملکرد حسگرهای SPR مبتنی بر مواد دوبعدی براساس پیکربندی کرچمان که در چند سال اخیر گزارش شده‌اند آورده شده است. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که ترکیب مواد دوبعدی با فلزات نجیب نقش بسزایی در توسعه و بهبود پارامترهای عملکردی زیست‌حسگرها دارند. این مواد نه تنها حساسیت را افزایش می‌دهند بلکه از لایه‌های فلزی در برابر اکسیداسیون نیز محافظت می‌کنند. زیست‌حسگرهای پلاسمونی ابزاری توانمند جهت شناسایی مولکول‌های زیستی هستند، و مزایایی همچون حساسیت بالا، دقت تشخیص خوب، تکرارپذیری عالی، قابلیت تشخیص بدون برچسب، امکان تشخیص آنالیت‌ها با غلظت و حجم کم را ارائه می‌دهند. در نتیجه، در بسیاری از کاربردها از جمله نظارت بر محیط زیست، صنایع غذایی، صنایع کشاورزی، صنایع شیمیایی و به‌ویژه در حوزه پزشکی استفاده می‌شوند. بیشترین کاربرد زیست‌حسگرها در تشخیص‌های پزشکی و علوم آزمایشگاهی است، بنابراین با توجه به افزایش روزافزون بیماری‌های مختلف، نیاز به حسگرهایی با قابلیت استفاده آسان و تشخیص سریع بیش‌ازپیش احساس می‌شود.

می‌توان به زیست‌حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی، زیست‌حسگرهای مبتنی بر توری [9]، موجبر نوری [2]، فیبرهای نوری [8]، و زیست‌حسگرهای مبتنی بر بلورهای فوتونی [43]، [42]، [4] اشاره نمود. طراحی و ساخت زیست‌حسگرهای پلاسمونی متنوع با استفاده از مواد دوبعدی نشان می‌دهد این مواد نقش مهمی در بهبود عملکرد زیست‌حسگرهای پلاسمونی دارند. بنابراین با پیشرفت فناوری نانو مواد، پیش‌بینی می‌شود که حسگرهای پلاسمونی بتوانند مواد زیستی و یا شیمیایی را با حساسیت و سرعت خوبی تشخیص دهند. یکی از مسائل مهم در مطالعات زیست‌حسگری انتخاب‌گری، بهبود پایداری شیمیایی و حرارتی به‌ویژه در دماهای بالا و در محیط‌های مرطوب است. ایجاد برهم‌کنش‌های غیراختصاصی در سطح حسگر و تغییرات ناخواسته ضریب شکست محیط حسگری که به‌طور معمول از ناپایداری حرارتی، تداخل رطوبت یا تغییرات ترکیب نشأت می‌گیرد چالش برانگیز است. بنابراین محققان باید بر گزینه‌های پذیرش و انتخاب‌گری زیست‌حسگرهای پلاسمونی توجه ویژه‌ای داشته باشند. اگرچه، محققان ساختارهای جدید را برای افزایش پارامترهای عملکرد حسگر مانند حساسیت، دقت تشخیص، ضریب شایستگی و ضریب کیفیت در کاربردهای مختلف پیشنهاد کرده‌اند. با این وجود باید حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی را با استفاده از روش‌های عددی برای طول موج‌های نزدیک به فروسرخ و غیرمرئی توسعه دهند. مواد دوبعدی مانند گرافن، BP، MXene، TMDCs، hBN و غیره نقش مهمی در بهبود پارامترهای عملکرد زیست‌حسگرها دارند، با این حال تحقیقات بر روی نانو مواد دوبعدی هنوز در مراحل ابتدایی است و به عنوان یک زمینه بسیار جذاب از علم و فناوری نیاز به پژوهش و تحقیقات بیشتری دارد.

جدول 3- مقایسه پارامترهای عملکرد حسگرهای پلاسمونی گزارش شده در سال‌های اخیر.

منبع	مواد لایه‌ای و پیکربندی	پارامتر				
		روش	λ (nm)	S (deg/RIU)	QF (1/RIU)	FWHM (deg)
[15]	BK7/ ZnO/ Ag/ Au/ graphen	SPR	632/8	76	13/79	-
[12]	SF10/ ZnO/ Au/ MoS2/graphene	SPR	632/8	101/58	15/11	-
[16]	BK7 / Au/ Ti3C2Tx	SPR	633	160	-	-
[11]	BK7 / Au / TMDC / Au / Ti3C2Tx	SPR	633	198	-	-
[31]	Prism/ Au/ Si/ BP/ TMDCs layers	SPR	633	163/1	11/13	14/65
[28]	Prism/Au/ BlueP/ MoS2/ Antimonene	SPR	633	194/8	25/37	6/6
[35]	Prism/Zno/Ag/Au/ BaTiO3	SPR	632/8	116/67	32/87	-
[19]	BK7/ Au / Ti3C2Tx/ WS2/ BP	SPR	633	190/22	15/51	12/26
[20]	SiO2 / Ag / graphene / Ti3C2Tx	SPR	633	196/86	-	8/44
[23]	Prism/Au/BP /graphene	SPR	633	218	26/13	8/34
[27]	Prism/Ti/ Ag/ graphene/ MXene/ MoS2	SPR	633	144/72	-	-
[32]	Prism/ Metal/ Si/ metal/ PtSe2	SPR	633	193	18/31	10/58
[7]	BK7 Ag/ MoS2/ MoO3/ Ti3C2Tx (M = 3)	SPR	633	227/08	35/09	6/47
[22]	BK7 Ag/ Au/ WS2/ Ti3C2Tx (M = 4)	SPR	633	348	28/07	-
[10]	SF11/ glass/Ag/ WS2/ graphene/ Ti3C2Tx (M = 4)	SPR	633	273/53	41/50	6/59

References:

- 1- S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
- 2- M.R. Rakhshani, A. Tavousi, M.A. Mansouri-Birjandi, "Design of a plasmonic sensor based on a square array of nanorods and two slot cavities with a high figure of merit for glucose concentration monitoring", *Appl. Opt.*, vol. 57, no. 27, pp.7798–7804, 2018.
- 3- C.F. Snyder, A.T. Hattenburg, "Refractive indices and densities of aqueous solutions of invert sugar", 1963.
- 4- M. Hosseinzadeh Sani, A. Ghanbari, H. Saghaei, "High-sensitivity biosensor for simultaneous detection of cancer and diabetes using photonic crystal microstructure", *Opt Quantum Electron.*, vol. 54, no. 2, 2022.
- 5- E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons by light," *Z. Naturforsch.*, vol. 23, no. a, pp. 2135–2136, 1968.
- 6- A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.
- 7- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Numerical analysis of a surface plasmon resonance based biosensor using molybdenum disulfide, molybdenum trioxide, and MXene for the diagnosis of diabetes", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 132, 109633, 2023.
- 8- S. A. Madani, M. Bahrami, and A. Rostami, "Modulation instability and highly sensitive optical fiber biosensor", *OSA Contin.*, vol. 1, pp. 816-825, 2022.
- 9- Sh. Joseph, S. Sarkar, J. Joseph, "Grating Coupled Surface Plasmon Sensor with Large Penetration Depth", *ICEE*, 2020, doi.org/10.1109/ICEE50728.2020.9777094.
- 10- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Proposing of SPR biosensor based on 2D Ti₃C₂T_x MXene for uric acid detection immobilized by uricase enzyme", *J Comput Electron* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10825-022-01959-w>.
- 11- Y. Xu, Y.S. Ang, L. Wu, L.K. Ang, "High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on two-dimensional MXene and transition metal dichalcogenide: a theoretical study", *Nanomaterials.*, vol. 9, no. 2, 165, 2019.
- 12- A.S. Kushwaha, A. Kumar, R. Kumar, S. Srivastava, "A study of surface plasmon resonance (SPR) based biosensor with improved sensitivity", *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 31, pp. 99–106, 2018.
- 13- A. Naderi, M. Ghodrati, "Improving band-to-band tunneling in a tunneling carbon nanotube field effect transistor by multi-level development of impurities in the drain region", *Eur. Phys. J. Plus.* vol.132 p.510, 107397, 2017.
- 14- M. Ghodrati, A. Mir, A. Naderi, "New structure of tunneling carbon nanotube FET with electrical junction in part of drain region and step impurity distribution pattern", *AEU- Int. J. Electr. Commun.* vol. 117, 153102, 2020.
- 15- R. Kumar et al., "Enhancement in sensitivity of graphene-based zinc oxide assisted bimetallic surface plasmon resonance (spr) biosensor", *Appl. Phys. A.*, vol. 124, no. 3, pp. 1–10, 2018.
- 16- LM. Wu, Q. You, YX. Shan et al., "Few-layer Ti₃C₂T_x MXene: A promising surface plasmon resonance biosensing material to enhance the sensitivity", *Sensor Actuat. B Chem.*, vol. 277, pp. 210–215, 2018.
- 17- A. Naderi, M. Ghodrati, S. Baniardalani, "The use of a Gaussian doping distribution in the channel region to improve the performance of a tunneling carbon nanotube field-effect transistor", *J Comput. Electron.*, vol. 19, pp. 283-290, 2020.
- 18- A. Naderi, and M. Ghodrati, "An efficient structure for T-CNTFETs with intrinsic-n-doped impurity distribution pattern in drain region", *Turk J. Electr. Eng.*, vol. 26, pp. 2335 – 2346, 2018.
- 19- A. Srivastava, A. Verma, R. Das et al., "A theoretical approach to improve the performance of SPR biosensor using MXene and black phosphorus", *Optik.*, vol.203, 163430, 2020.

- 20- AK. Pandey, "Graphene-Ti3C2Tx MXene hybrid nanostructure: a promising material for sensitivity enhancement in plasmonic sensor", *Appl. Phys. A.*, vol. 127, no. 2, pp.1–6, 2021.
- 21- A. Naderi, and M. Ghodrati, "Cut Off Frequency Variation by Ambient Heating in Tunneling p-i-n CNTFETs", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, pp. M6-M10, 2018.
- 22- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Sensitivity-Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensor with Bimetal/ Tungsten Disulfide (WS2)/MXene (Ti3C2Tx) Hybrid Structure", *Plasmonics*, vol. 17, pp.1973–1984, 2022.
- 23- Y. Singh, M. K. Paswan, and S. K. Raghuwanshi, "Sensitivity Enhancement of SPR Sensor with the Black Phosphorus and Graphene with Bilayer of Gold for Chemical Sensing", *Plasmonics*, vol. 16, pp.1781–1790, 2021.
- 24- B. Dey, M. S. Islam, and J. Park, "Numerical design of high-performance WS2/metal/WS2/graphene heterostructure based surface plasmon resonance refractive index sensor", *Results Phys.*, vol. 23, p. 104021, 2021.
- 25- M. Ghodrati, A. Farmani, and A. Mir, "Nanoscale Sensor-Based Tunneling Carbon Nanotube Transistor for Toxic Gases Detection: A First-Principle Study", *IEEE Sens. J.*, vol. 19, pp. 7373 – 7377, 2019.
- 26- M. Ghodrati, A. Mir, A. Naderi, "Proposal of a doping-less tunneling carbon nanotube field-effect transistor", *Mater. Sci. Eng. B.*, vol. 265, 115016, 2021.
- 27- A. Kumar, A. Kumar, S.K. Srivastava, "A study on surface plasmon resonance biosensor for the detection of CEA biomarker using 2D materials graphene, Mxene and MoS2", *Optik*, vol. 258, 168885, 2022.
- 28- M.K. Singh, S. Pal, Y.K. Prajapati, J.P. Saini, "Sensitivity improvement of surface plasmon resonance sensor on using BlueP/MoS2 Heterostructure and antimonene", *IEEE Sensors Letters*, vol. 4, pp. 1–4, 2020.
- 29- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Non-destructive label-free biomaterials detection using tunneling carbon nanotube-based biosensor", *IEEE Sens. J.*, vol. 21, pp. 8847–8854, 2021.
- 30- M. Ghodrati, A. Mir, and A. Farmani, "Carbon nanotube field effect transistors-based gas sensors", in *Nanosensors for Smart Cities*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. (2020) 171–183.
- 31- S. Pal, A. Verma, J.P. Saini, Y.K. Prajapati, "Sensitivity enhancement using silicon black phosphorus-TMDC coated surface plasmon resonance biosensor" *IET Optoelectronics.*, vol. 13, no. 4, pp. 196–201, 2019.
- 32- Z. Lin, Y. Shu, W. Chen, Y. Zhao, J. Li, "High-Sensitivity PtSe2 Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Metal-Si-Metal Waveguide Structure", *Biosensors.*, vol. 12, no. 27, 2022.
- 33- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Improving the Angular Sensitivity of a Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on bilayer of Ag and MXene: a Simulation-Based Approach", 11th Majlesi Conference on Electrical Engineering, Islamic Azad University Majlesi Branch, IRAN, 2022.
- 34- M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "Proposal of a plasmonic sensor based on 2D material Ti3C2Tx MXene in terahertz frequency", 1th National Conference on Soft Computing of Engineering Science in Industry and Society, Velayat University, IRAN, 2022.
- 35- N. Mudgal, A. Saharia, A. Agarwal, and G. Singh, "ZnO and Bi-metallic (Ag–Au) Layers Based Surface Plasmon Resonance (SPR) Biosensor with BaTiO3 and Graphene for Biosensing Applications," *IETE J. Res.*, 2020, doi: 10.1080/03772063.2020.1844074.
- 36- A.Z. Warsi, F. Aziz, S. Zulfiqar, S. Haider, I. Shakir, P.O. Agboola, "Synthesis, Characterization, Photocatalysis, and Antibacterial Study of WO3, MXene and WO3/MXene Nanocomposite", *Nanomaterials.*, vol. 12, 713, 2022.
- 37- M. Ghodrati, A. Mir, "Improving the Performance of a Doping-Less Carbon Nanotube FET with Dual Junction Source and Drain Regions: Numerical Studies", *J. Circuits Syst. Comput.*, 2022, doi.org/10.1142/S0218126622501821.
- 38] M. Ghodrati, A. Mir, A. Farmani, "FDTD Analysis of a High-Sensitive SPR Biosensor employing 2D Material MXene (Ti3C2Tx) for Biosensing Applications", 11th Majlesi

Conference on Electrical Engineering, Islamic Azad University Majlesi Branch, IRAN, 2022.

- 39] Ch. Peng et al., "WO₃ Nanorods/MXene composite as high performance electrode for Supercapacitors", *J. Alloys Compd.*, vol. 810, 151928, 2019.
- 40] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Yan K. Sun, "Synthesis of MoS₂ and MoO₂ for their applications in H₂ generation and lithium ion batteries: a review", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, 043501, 2013.
- 41] F. Parandin, F. Heidari, Z. Rahimi, S. Olyaei, "Two-Dimensional photonic crystal Biosensors: A review", *Opt Laser Technol.*, vol. 144, 107397, 2021.
- 42] Q. Shangguan, Z. Chen, H. Yang, S. Cheng, W. Yang, Z. Yi, X. Wu, S. Wang, Y. Yi, P. Wu, "Design of Ultra-Narrow Band Graphene Refractive Index Sensor", *Sensors* 2022, 22, 6483. <https://doi.org/10.3390/s22176483>.
- 43] D. Wang, Z. Yi, G. Ma, B. Dai, J. Yang, J. Zhang, Y. Yu, C. Liu, X. Wu, Q. Bian, "Two-channel photonic crystal fiber based on surface plasmon resonance for magnetic field and temperature dual-parameter sensing", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24, 21233-21241.
- 44] H. Chen Z. Chen, H. Yang, L. Wen, Z. Yi, Z. Zhou, B. Dai, J. Zhang, X. Wue and P. Wuf, "Multi-mode surface plasmon resonance absorber based on dart-type single-layer graphene", *RSC Adv.*, 2022, 12,
- 45- M.S. Rahman et al., "A novel graphene coated surface plasmon resonance biosensor with tungsten disulfide (WS₂) for sensing DNA hybridization", *Optical Materials*. 75, pp. 567–573, 2018. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.013>.
- 46- Wu, L., Guo, J., Wang, Q., Lu, S., Dai, X., Xiang, Y. and Fan, D. "Sensitivity enhancement by using few-layer black phosphorus-graphene/TMDCs heterostructure in surface plasmon resonance biochemical sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*. 249, pp.542–548, 2017.
- 47- R. Kumar, et al., "Sensitivity enhancement of MXene based SPR sensor using silicon: Theoretical analysis", *Silicon*. 13, 6, pp.1887–1894, 2021.
- 48- D.T. Nurrohman, N.F. Chiu, "A review of graphene-based surface plasmon resonance and surface-enhanced raman scattering biosensors: Current status and future prospects", *Nanomaterials*. 11, 1, 2021, 1–30. DOI:<https://doi.org/10.3390/nano11010216>.
- 49- G.P. Singh, N. Sardana, "Smartphone-based Surface Plasmon Resonance Sensors: a Review", *Plasmonics*, 2022. DOI:<https://doi.org/10.1007/s11468-022-01672-1>.
- 50- Z. Xiao et al., 2020. MXenes and MXenes-based Composites.
- 51- M. Ghodrati, A. Mir, and A. Farmani, "2D Materials/Heterostructures/Metasurfaces in Plasmonic Sensing and Biosensing", in *Plasmonics-Based Optical Sensors and Detectors*. Jenny Stanford Publishing. (2024) 339–371.