

05.2;12

©1994

## СЕНСОРЫ НА РТУТЬ И ВОДОРОД, РАБОТАЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННОГО РЕЗОНАНСА

*О.А.Алимов, С.И.Валянский,  
С.В.Виноградов, М.А.Кононов,  
А.А.Мухеев, В.В.Савранский*

В последнее время проявляется повышенный интерес к созданию сенсоров для оперативного мониторинга состояния внешней среды. Среди всевозможных схем сенсоров наибольший интерес вызывают такие, у которых чувствительный слой является селективно восприимчивым к определенному типу загрязнителя, а информация о том, произошла реакция или нет, получается по изменению дисперсионных свойств поверхностных электромагнитных волн. Наиболее удобными из последних могут быть поверхностные плазмон-поляритонные (ППП) волны, поскольку условия их распространения сильно зависят от состояния поверхности, вдоль которой они распространяются.

Обычно ППП волны возбуждаются с помощью схемы Кретчмана [1] в случае возбуждения их видимым светом. При этом наличие переходного слоя с  $\varepsilon_1$ , отличным от  $\varepsilon_0$  металлической пленки и  $\varepsilon_2$  окружающей среды, находящегося на границе, вдоль которой распространяется ППП волна (толщина его много меньше длины волны возбуждающего излучения), приводит к изменению условий резонанса возбуждения ППП волн [2].

В нашей работе предлагается совместить селективно-чувствительную поверхность с самой поверхностью металла, а переходной слой будет формироваться за счет изменения диэлектрических свойств поверхности металла под действием молекул загрязнителя.

Обычно в сенсорах такой конструкции переходный слой формируют заранее, нанося на металлическую поверхность ориентированные монослои дифильных молекул, селективно восприимчивых только к определенному типу загрязнителей и называемых лэнгмюровскими пленками (ЛБ) [3]. При работе без ЛБ пленки чувствительность ухудшается, но зато получается существенный выигрыш в технологии изготовления сенсоров.

Нами были созданы макеты сенсора на ртуть на основе золотой пленки и на водород на основе палладиевой плен-

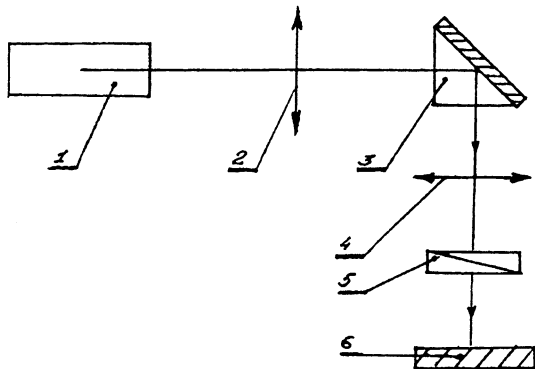


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — источник света (лазер), 2 — линза, 3 — призма с пленкой, 4 — линза, 5 — поляризатор, 6 — фотодиод.

ки. Схема макетов этих сенсоров идентична и представлена на рис. 1. Свет от источника 1 фокусируется с помощью линзы 2 и попадает на призму 3, на гипотенузную грань которой нанесена металлическая пленка, толщина которой строго фиксирована. Отраженный свет, пройдя через поляризатор 4, попадает на фотодиод 5, с помощью которого можно определять параметры резонанса ППП волн. При попадании на металлическую пленку  $p$ -поляризованный свет преобразуется в энергию ППП волны в той степени, насколько соблюдены условия резонанса для их возбуждения. В работе [4] было показано, что разные металлы дают разные параметры резонансной кривой. Для повышения чувствительности сенсора предпочтительней, например, использовать серебро, имеющее наиболее узкую резонансную кривую. Но, к сожалению, оно не обладает достаточной чувствительностью к парам ртути и водороду. Поэтому мы делали основную пленку из серебра (толщина порядка 48 нм) и покрывали ее в одном случае золотой пленкой (толщина порядка 1 нм), а в другом палладием той же толщины, что и золотая пленка. В этом случае мы получили полуширину резонансной кривой ( $0.57^\circ$  для пленки серебра с золотом и  $1^\circ$  с палладием) хуже, чем для чистого серебра ( $0.1^\circ$ ), но лучше, чем для пленок из чистого золота ( $1.6^\circ$ ) или палладия ( $2.4^\circ$ ).

Для экспериментов по определению паров ртути мы взяли три призмы. На одну была нанесена только золотая пленка, на другую — серебряная, на поверхность которой наносилась золотая. На третью была нанесена только серебряная пленка. Все три призмы были подвергнуты действию паров ртути с концентрацией порядка 1 ppm в тече-

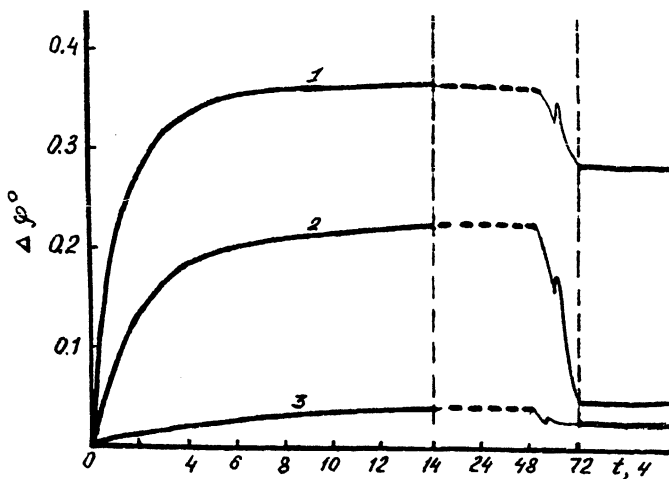


Рис. 2. Сдвиг  $\Delta\varphi$  резонансного угла от времени.  
 1 — золото+пары ртути, 2 — золото+серебро+пары ртути, 3 — серебро+пары ртути.

ние суток с регулярным наблюдением за параметрами ППП резонанса. Затем призмы находились в обычной атмосфере в течение суток, а потом их поместили в откачиваемую полость (давление  $\sim 10^{-2}$  Тор), где они также находились в течение суток. Изменение дисперсионной кривой (сдвиг минимума относительно того состояния, когда пленки не подвергались действию паров ртути) представлено на рис. 2. Что касается изменения полуширины, то оно не происходило в значимых пределах.

В экспериментах по определению паров водорода призма с напыленной на гипотенузную грань серебряной, а затем палладиевой пленкой помещалась в атмосферу с парами водорода с концентрацией порядка 50 ppm. Насыщение парами достигалось через несколько минут нахождения в этой атмосфере. При этом происходил сдвиг минимума на  $0.2^\circ$ . Полуширина резонансной кривой изменялась от 1 до  $1.1^\circ$ . В дальнейшем ни нахождение в чистой атмосфере, ни откачка в течение длительного времени не приводили к изменению итоговой кривой. Результаты представлены на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что возможно создание сенсоров на пары ртути и водород с чувствительностью по ртути  $5 \cdot 10^{-2}$  и по водороду 5 ppm. В случае, когда пленка целиком золотая, скорость нарастания сдвига была в 6 раз выше и предел насыщения достигается в 1.5 раза более высокий, чем в случае, когда тонкая золотая пленка наносилась на серебро. Это, по-видимому, связано с тем, что золотая пленка на серебре получалась не сплошной. Однако более широкая (в 3 раза) резонансная кривая

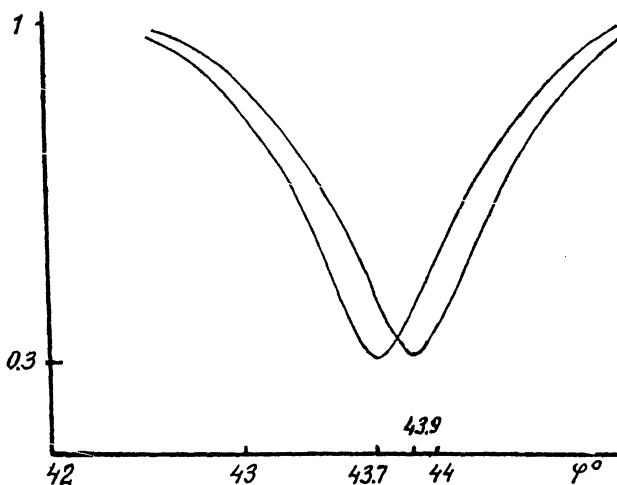


Рис. 3. Сдвиг резонансной кривой в эксперименте с водородом.  
 1 — до взаимодействия с водородом, 2 — после взаимодействия.

чистой золотой пленки во столько же раз ухудшает параметры сенсора. Кроме того, датчики из серебра с золотом будут более дешевыми, чем в случае, когда пленка целиком золотая, а также поддаются существенно лучшей очистке от отравления парами ртути.

Для создания рабочего датчика не требуется снятия всей угловой резонансной кривой. Можно с помощью параллельного пучка, падающего под углом, соответствующим уровню середины резонансной кривой, наблюдать изменение интенсивности отраженного света при изменении условия резонанса, т.е. сдвига резонансной кривой по углу. В этом случае датчик получается достаточно компактным и простым по сравнению, например, с датчиком на водород с той же чувствительностью, описанным в работе [5].

Данная работа выполнена при частичной поддержке Фонда молодых ученых Сибирского отделения РАН.

## Список литературы

- [1] *Kretschmann E.* // *Ztsher. Physic.* 1971. Bd 241. S. 313.
- [2] *Abeles F.* // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1977. V. 5. P. 67.
- [3] *Valjansky S.L., Vinogradov S.V. et al.* // *CIS-German Workshop Biosensors.* 1993. P. 27.
- [4] *Валянский С.И., Виноградов С.В., Савранский В.В.* // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18. В. 5. С. 70.
- [5] *Berezkin V.A., Grabchak V.N. et al.* // *Sensors and Actuators A.* 1991. V. 28. P. 191.

Институт общей физики  
Москва

Поступило в Редакцию  
19 марта 1994 г.

