

03;11;12

Детектирование двуокиси азота посредством пленки золота в схеме поверхностно-плазмонного резонанса

© П.И. Никитин, А.А. Белоглазов, А.Н. Григоренко,
А.И. Савчук, П.М. Анохин, Дж.Д. Райт

Институт общей физики РАН, Москва

Поступило в Редакцию 14 июля 1997 г.

Продемонстрирована возможность детектирования двуокиси азота посредством пленок золота в схеме поверхностно-плазмонного резонанса. Сенсорный отклик является обратимым при комнатной температуре и позволяет регистрировать двуокись азота вплоть до концентраций порядка 1 ppm.

В работах [1–3] методом поверхностно-плазмонного резонанса было обнаружено обратимое взаимодействие микропримесей (4–10 ppm) двуокиси азота (NO_2) в воздухе с пленками золота. Эффект регистрировался по изменениям резонансного максимума фотосигнала для пленок на кремниевых решетках, а также минимума отражения от пленок на стеклянных подложках. Отклик обладал высокой селективностью и отсутствовал для ряда других газов и паров (метан, дихлорметан, этанол). По величине он не уступал аналогичному отклику для нанесенных на золото пленок фталоцианинов. Последние традиционно испытывались в сочетании с золотом в схемах поверхностно-плазмонного резонанса [4] в качестве материалов, чувствительных к окислам азота, но для самого золота возможность сенсорного эффекта до появления работ [1–3] не рассматривалась. В настоящей работе впервые показано, что взаимодействие NO_2 с золотом может быть использовано для создания датчиков NO_2 , и проанализированы возможные механизмы этого взаимодействия.

Схема эксперимента изображена на рис. 1. Пленки золота толщиной 40–50 nm наносились электронно-лучевым способом при скорости 2–5 nm/s на очищенную стеклянную подложку в вакууме 10^{-6} Торр с диффузионной откачкой. Поверхностные плазмоны возбуждались излучением с длиной волны 633 nm по методу Крочмана [5] на поверхности золота, находившейся в протоке сухого воздуха с 10 ppm NO_2 , либо

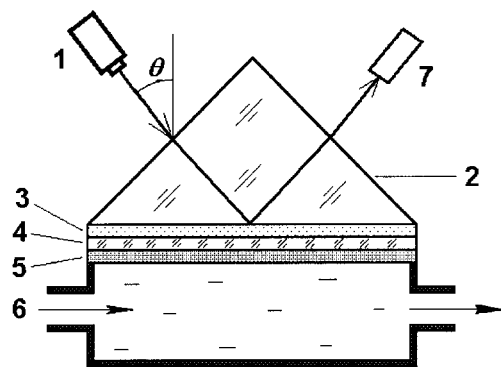


Рис. 1. Схема измерений: 1 — гелий-неоновый лазер, 2 — стеклянная призма, 3 — иммерсионная жидкость, 4 — стеклянная подложка, 5 — пленка золота, 6 — камера с протоком газа, 7 — фотоприемник; θ — измеряемый угол.

чистого сухого воздуха при комнатной температуре. Регистрировался отраженный сигнал как при сканировании по углу падения, так и при его фиксации в положении, близком к резонансному минимуму отражения. Пленки имели уровень минимума отражения 3–11% при полуширине резонанса 1.5–2.4 градуса.

В начальном положении минимума отражения сигнал возрастал при подаче смеси с NO_2 и затем медленно восстанавливался при подаче чистого воздуха (рис. 2, *a*). Время выхода отклика на насыщение составляло 1–1.5 h, а время восстановления сигнала — 6–8 h. (Последнее уменьшается на порядок в воздухе с относительной влажностью 60% [1–3]). В сигналах отклика и восстановления свеженапыленных пленок присутствовала и более быстрая компонента с временем изменения порядка 10 s. Отклик всегда сопровождался сдвигом резонансной кривой (до 0.2 градуса) в сторону большего угла падения (рис. 2, *b*) при слабом повышении уровня минимума (не более 0.3% уровня полного отражения). Такой сдвиг объясняет разные знаки отклика, регистрировавшиеся [1–3] при разных начальных отстройках относительно минимума.

Характер поведения сигнала был сходным для нескольких десятков образцов, приготовленных в разных лабораториях. Амплитуда отклика существенно менялась от пленки к пленке, однако циклы отклика и

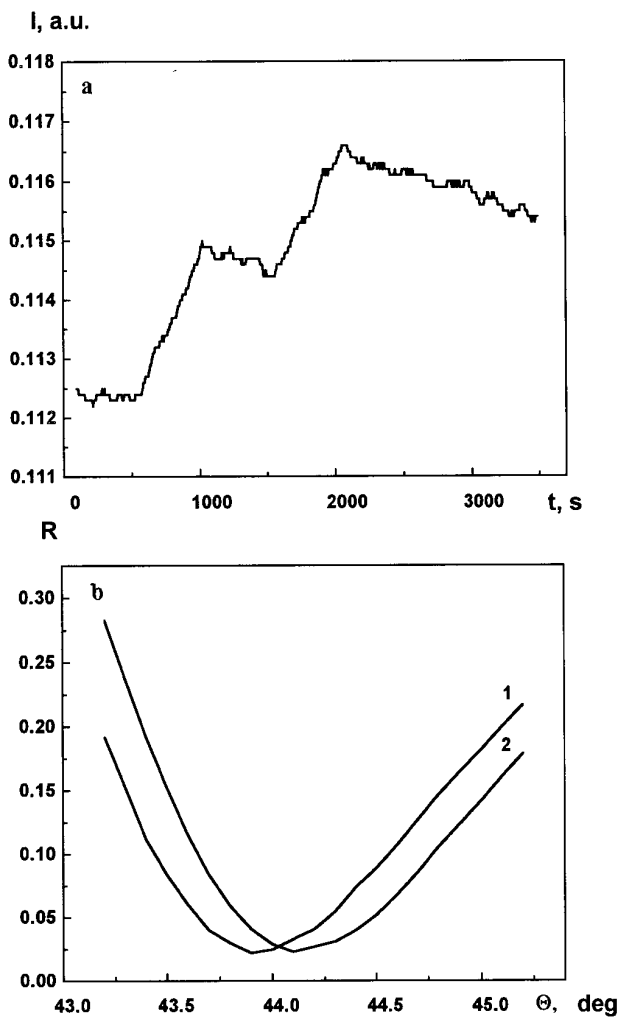


Рис. 2. Поведение отраженного сигнала: *a* — при фиксированной настройке на начальное положение резонансного минимума: включение смеси сухого воздуха с 10 ppm NO₂ в моменты $t = 500$ s и $t = 1500$ s, включение чистого сухого воздуха в моменты $t = 1000$ s и $t = 2000$ s; *b* — в зависимости от угла падения вблизи резонансного минимума: 1 — в чистом сухом воздухе, 2 — в сухом воздухе с 10 ppm NO₂ при экспозиции 3000 s.

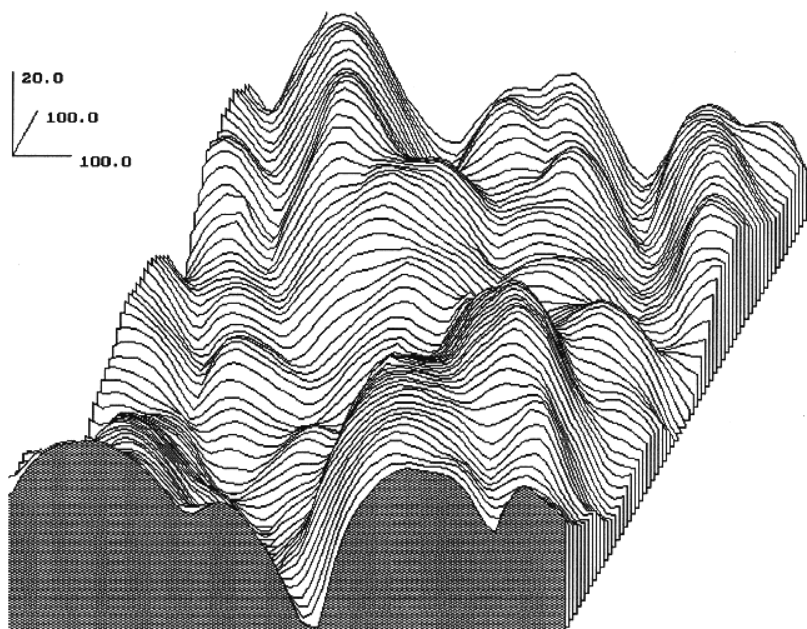


Рис. 3. Изображение поверхности пленок золота, полученное посредством сканирующего туннельного микроскопа и сглаженное для устранения шумовых выбросов. Масштаб по трем измерениям указан в ангстремах.

восстановления для каждого образца воспроизводились с хорошей точностью, что позволяет использовать обнаруженный эффект для создания датчиков NO_2 . Поверхность пленок золота исследовалась посредством сканирующей туннельной микроскопии, которая на фоне крупномасштабной структуры, качественно одинаковой для всех образцов (рис. 3), каких-либо особенностей, приводящих к различным амплитудам отклика, не выявила. Пленки были сплошными, без разрывов, и состояли из зерен размером 10–20 nm в плоскости пленки и глубоко проникающих разветвленных межзеренных границ.

Подобная структура типична для пленок золота на различных подложках (см. [6] и цитируемые там работы).

Рассмотрим возможные механизмы обнаруженного обратимого взаимодействия, используя макроскопическую модель поверхностно-

плазмонного резонанса в многослойной системе. Один из них связан с изменением свойств поверхности золота, другой — с уменьшением объемной концентрации электронов проводимости из-за их связывания электронно-акцепторными молекулами NO_2 .

Пользуясь моделью электронного газа Друде, легко оценить, что наблюдаемый (см. рис. 2, *c*) сдвиг резонансной кривой соответствует уменьшению концентрации электронов проводимости пленки золота на 5%. (При расчете использовались данные работы [7], где пленки приготавливались в аналогичных условиях). Однако эксперимент показал, что сопротивление пленки не изменялось при воздействии NO_2 с точностью до 1%. Кроме того, уменьшение концентрации электронов приводит к уширению резонанса и повышению уровня минимума отражения. Исходя из наблюдаемого повышения уровня минимума (см. рис. 2, *b*), можно оценить предел уменьшения проводимости пленки на уровне 0.3%. Этот результат согласуется с сообщениями [8] об обратимом увеличении сопротивления на 0.1% тонких (10–60 nm) пленок золота при воздействии NO .

Таким образом, сдвиг резонансной кривой следует приписать изменению поверхностных свойств пленки золота при взаимодействии с NO_2 . В качестве простейшей модели можно предложить образование тонкого однородного поверхностного слоя. Расчет показывает, что диэлектрический слой толщиной 1.4–0.9 nm с показателем преломления 1.4–1.8 может обеспечить наблюдаемый сдвиг. При комнатной температуре двуокись азота существует в основном в виде димера N_2O_4 -прозрачной жидкости с температурой кипения 20.6°C и размером молекулы около 0.3 nm, а адсорбироваться (конденсироваться) могут несколько молекулярных слоев [9], причем развитая поверхность пленки (рис. 3) существенно повышает эффективную толщину адсорбированного слоя. Поэтому вероятно образование поверхностного слоя с указанными параметрами.

Насколько предложенная модель соответствует реальным процессам на поверхности в присутствии адсорбатов из воздуха, должны ответить углубленные исследования на микроскопическом уровне. Предположительно, обратимый сенсорный отклик обусловлен адсорбцией/десорбцией молекул NO_2 и N_2O_4 , а адсорбционные силы связаны с их сильным электронным сродством. Эти силы не могут являться дипольными, поскольку эффект отсутствует для дихлорметана и этанола, а дипольный момент их молекул в пять раз больше, чем NO_2 (молекула

N_2O_4 центрально-симметрична и не является дипольной). Развитая поверхность пленки (рис. 3) с большим числом пор между зернами отвечает условиям для сильной адсорбции с процессами объемного заполнения микропор и послыйного заполнения мезопор, завершаемого капиллярной конденсацией [9]. Заполнение пор конденсатом N_2O_4 может уменьшать межзеренную и общую проводимость пленки, уменьшая концентрацию электронов проводимости и/или время их релаксации за счет неупругого рассеяния на границах зерен. Для поверхностно-плазмонного резонанса оно эквивалентно приращению эффективной толщины адсорбированного слоя. Резкое уменьшение времени восстановления сигнала во влажном воздухе может быть связано с реакцией N_2O_4 и паров воды.

Таким образом, показана возможность детектирования двуокиси азота посредством пленки золота в схеме поверхностно-плазмонного резонанса и рассмотрены возможные механизмы наблюдаемого обратимого отклика. Перспективность для применений в сенсорах обусловлена большой величиной и воспроизводимостью эффекта, а также возможностью быстрого восстановления сигнала, например во влажном воздухе либо посредством импульсного нагрева.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 95–02–04372.

Список литературы

- [1] Nikitin P.I., Beloglazov A.A., Valeiko M.V. et al. // Preprint 8 IOFAN. Moscow, 1996.
- [2] Nikitin P.I., Beloglasov A.A., Valeiko M.V. et al. // Proc. Eurosensors X. September 8–11, 1996. Leuven, Belgium, P. 51.
- [3] Nikitin P.I., Beloglazov A.A., Valeiko M.V. et al. // Sensors and Actuators. 1997. V. B38. N 1–3. P. 53.
- [4] Wright J.D., Cado A., Peacock S.J. et al. // Sensors and Actuators. 1995. V. B 29. N 1–3. P. 108.
- [5] Kretschmann E. // Z. Phys. 1971. Bd. 241. N 4. S. 313.
- [6] George M.A., Bao Q.C., Sorensen I.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. N 3. P. 1491.
- [7] Johnson B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 12. P. 4370.
- [8] Toda K., Ochi K., Sanemasa I. // Sensors and Actuators. 1996. V. B32. N 1. P. 15.
- [9] Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 54, 94.