

УДК 535.016

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОННОГО РЕЗОНАНСА И СОЗДАНИЕ НА ЭТОЙ ОСНОВЕ СЕНСОРА НА ОЗОН

С. И. Валянский, А. М. Карпик, А. А. Кашко, В. В. Савранский

Исследовано окисление тонких пленок серебра в атмосфере с содержанием озона от 1 до 0,01 мг/м³ по изменению условий резонансного возбуждения в них поверхностных электромагнитных волн. На этой основе предложена схема портативного сенсора для регистрации малых концентраций озона ($\leq 0,1$ ПДК).

В последнее время появилось много приборов самого широкого применения, производящих в результате своей работы озон – вещество, которое даже в малых концентрациях опасно для человека. Поэтому существует интерес к созданию компактных и простых в обращении сенсоров для оперативного контроля за концентрацией озона во внешней среде. Причем необходимо оперативно фиксировать концентрации на уровне ПДК (0,1 мг/м³).

Среди возможных схем таких сенсоров несомненный интерес могут вызвать такие, у которых чувствительный слой максимально доступен и, по возможности, селективно восприимчив к определенному типу загрязнителя. Информацию о прошедшей реакции можно получать по изменению параметров внешнего электромагнитного (ЭМ) поля определенного диапазона частот в результате взаимодействия его с этими молекулами. Так как они образуют тонкий слой, то для обеспечения наибольшей эффективности взаимодействия следует использовать поверхностные ЭМ волны. Наиболее удобными могут быть поверхностные плазмон – поляритонные (ППП) волны. Их преимущество заключается в том, что условия их распространения сильно зависят от волнового вектора возбуждающего излучения и от свойств поверхности, вдоль которой они распространяются. Если ППП волны возбуждаются с помощью ЭМ волн, лежащих в видимой

области спектра, то обычно используют схему Кретчмана [1]. При этом наличие на границе, вдоль которой распространяется ППП волна, переходного слоя с диэлектрической проницаемостью отличной от диэлектрических проницаемостей металлической пленки и окружающей среды приводит к изменению условий резонансного возбуждения ППП волн [2]. Когда толщина переходного слоя много меньше длины волны возбуждающего света, его вклад в изменение волнового вектора, при котором происходит резонансное возбуждение ППП волн, пропорционален толщине слоя [3]. Обычно в качестве чувствительного слоя берут монослойную пленку вещества, селективно восприимчивого к данному типу загрязнителя, которая и является в этом случае переходным слоем [4]. В нашей работе предлагается использовать в качестве селективно-чувствительной поверхности пленку нанесенного на призму металла, так как озон является очень сильным окислителем и переходный слой будет формироваться за счет изменения диэлектрических свойств металла под действием молекул озона.

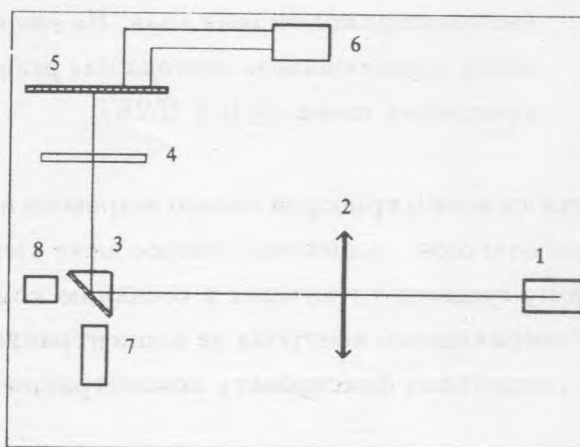


Рис. 1. Схема установки.

Схема установки для исследования процесса окисления тонкой металлической пленки при нахождении в окружающей атмосфере озона представлена на рис. 1. Излучение *He-Ne* лазера ($\lambda = 630 \text{ нм}$) фокусируется с помощью линзы 2 на гипотенузную грань призмы 3 с нанесенной металлической пленкой, толщина которой подбирается так, чтобы максимальная часть падающего света преобразовывалась в ППП волны при фиксированной частоте возбуждения [5]. Отраженный свет, пройдя через поляризатор 4, попадает на линейку фотодиодов 5, с помощью которой можно определять амплитудно-угловую зависимость (АУЗ) резонансного возбуждения ППП волны. В ППП волны пре-

образуется только p -поляризованная компонента падающего света. При этом амплитуда этой компоненты в отраженном свете будет тем меньше, чем лучше выполняются условия резонансного возбуждения ППП волн. Далее сигнал обрабатывается с помощью микропроцессора 6.

Вблизи призмы с серебряной пленкой помещался генератор озона 7, производящий озон с концентрацией, изменяемой в пределах от десятков до долей ПДК. Его концентрация измерялась с помощью стационарного озонметра 8 с предельной чувствительностью 0,5 ПДК. Серебряная пленка имела толщину около 68 нм, ее точное значение устанавливалось прямо в процессе напыления по получению наилучшей АУЗ резонансного возбуждения ППП волны.

Резонансная кривая имела полуширину $(0,95 \pm 0,05)^\circ$. Преобразование p -поляризованной компоненты падающего света в ППП волну составляло $(90 \pm 1)\%$. Столь широкая резонансная кривая получилась из-за наличия в серебре примесей, что было сделано специально для уменьшения чувствительности серебряной пленки к внешним воздействиям. Согласно нашим измерениям АУЗ резонансного возбуждения, значение диэлектрической восприимчивости серебряной пленки составило $\epsilon = -(8,9 \pm 0,1) + i(0,69 \pm 0,05)$.

При больших концентрациях озона (порядка $10 - 1 \text{ мг/м}^3$), менее чем через минуту после нахождения в этой атмосфере металлической пленки достигалась толщина оксидного слоя $(4,8 \pm 0,1) \text{ нм}$. Процесс последующего окисления идет очень медленно (десятки часов). В этом случае сдвиг АУЗ резонансного возбуждения ППП волн соответствовал $(1,2 \pm 0,1)^\circ$. Дальнейшее нахождение пленки в этой атмосфере практически не меняло положение резонансной кривой.

При концентрациях $0,2 - 0,05 \text{ мг/м}^3$ за время нахождения сенсора в этой атмосфере от 2 до 10 минут достигался сдвиг АУЗ резонансного возбуждения ППП волн равный $0,15^\circ$ (рис. 2). Если металлическая пленка в течение часа остается в атмосфере с концентрацией озона $0,05 \text{ мг/м}^3$, то движение минимума продолжается с той же скоростью в сторону больших углов. Результаты зависимости положения минимума резонансной кривой от времени представлены на рис. 3. Отклонение от линейности наступает при толщине оксидной пленки $3,8 \text{ нм}$. Помещение призмы в чистую атмосферу после взаимодействия с молекулами озона не приводит к изменению АУЗ резонансного возбуждения ППП волн. Это означает, что после воздействия озона изменения в пленке носят необратимый характер. В наших экспериментах полуширина дисперсионной кривой слабо изменялась (менее 1%) после взаимодействия серебряных пленок

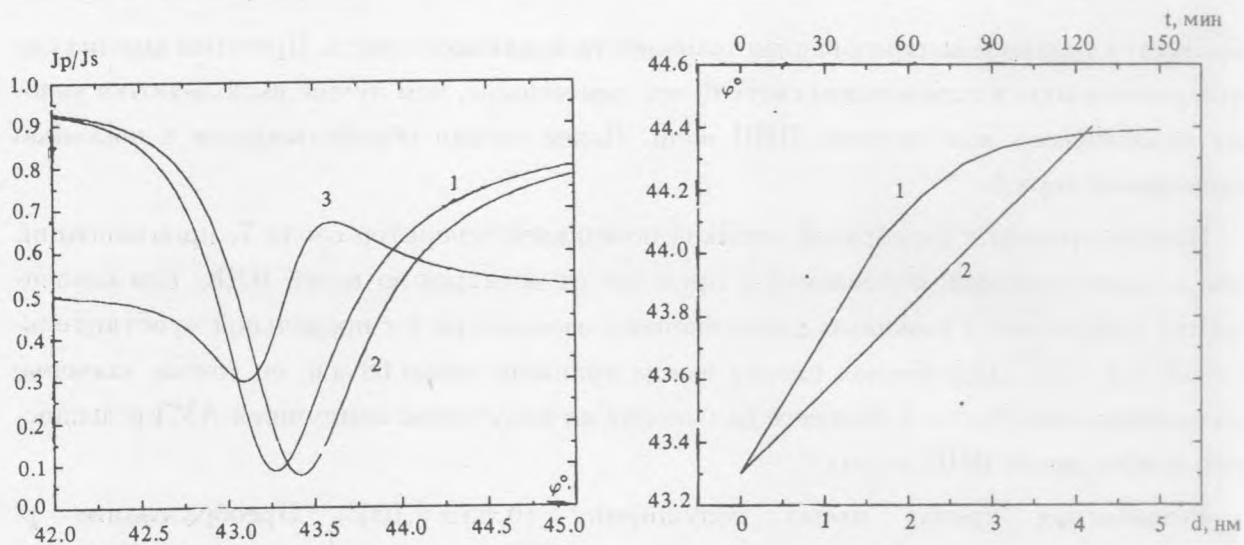


Рис. 2. АУЗ резонансного возбуждения кривые и разность между этими сигналами. 1 – до процесса окисления, 2 – после 10-мин окисления, 3 – разность кривых 1 и 2.

Рис. 3. Положение минимума отраженного света в зависимости от толщины оксидного слоя (кривая 1) и от времени нахождения сенсора в атмосфере с фиксированной концентрацией озона (кривая 2).

с озоном, т.е. оксидная пленка не вносила дополнительного поглощения на длине возбуждения ППП волн. В процессе окисления амплитуда АУЗ резонансного возбуждения менялась меньше чем на 5%. Это изменение связано с тем, что при взаимодействии молекул озона с серебряной пленкой происходит окисление последней и ее толщина уменьшается. Исходная пленка имела большую толщину, чем оптимальная для АУЗ резонансного возбуждения ППП волн. Поэтому при окислении толщина пленки уменьшается до оптимального значения. Это изменение приводит к увеличению амплитуды АУЗ резонансного возбуждения ППП волн.

На основании проведенных исследований можно определить минимальную чувствительность сенсора на озон, работающего на вышеописанном принципе. $Kt = bA$, где K – концентрация озона во внешней среде, t – время нахождения сенсора при данной концентрации озона, A – минимальная толщина оксидной пленки, которую мы можем зафиксировать нашим методом, b – коэффициент пропорциональности. Таким образом, наблюдая изменение положения минимума резонансной кривой за определенное время, можно определить какую минимальную концентрацию мы можем измерить. Если показания снимать один раз за 20 минут, то можно обнаружить присутствие озона с

концентрацией на уровне 0,1 ПДК.

Если пленку делать из чистого серебра, то полуширина резонансной кривой может достигать $0,1^\circ$ при длине волны возбуждения ППП волн 630 нм, что приведет к улучшению общей чувствительности почти на порядок. Кроме того, при этом увеличивается концентрация молекул серебра на поверхности и, вследствие этого, чувствительность. Но при этом сама пленка очень быстро выходит из строя из-за окисления, взаимодействия с сернистыми соединениями и т.д. Время жизни чистой серебряной пленки меньше недели. За это время толщина переходного слоя становится больше 5 нм и АУЗ резонансного возбуждения ППП волн становится столь плохого качества, что работать с ней нельзя. В то же время наша пленка "держится" около месяца. После этого чувствительный элемент заменяется без особых затруднений.

Авторы благодарят Кузьмину Г. П. и Ковалеву И. О. за предоставленный генератор и измеритель озона и помощь в работе с ним.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K r e t s c h m a n n E., Z. Phys., **241**, 313 (1971).
- [2] A b e l e s F., J. Phys. (France), **38**, N11, suppl., 67 (1977).
- [3] Поверхностные поляритоны, под ред. В. М. Аграновича и Д. Л. Миллса. М., Наука, 1985.
- [4] V a l j a n s k y S. I., V i n o g r a d o v S. V., and S a v r a n s k y V. V., CIS - German Workshop Biosensors. Munster, Germany, 1993, p. 27.
- [5] Н и к и т и н А. К., Т и щ е н к о А. А., Зарубежная радиоэлектроника, N3, 38 (1983).

Поступила в редакцию 25 апреля 1994 г.