

УДК 538.975:537.6

ПОВЕРХНОСТНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ТОНКОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ЙОДИДА СЕРЕБРА МОЛЕКУЛАМИ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО

С. В. Виноградов, М. А. Кононов, С. И. Валянский,
А. Г. Макаров, В. В. Савранский

Продемонстрирован эффект поверхностной оптической сенсibilизации (ПОС) йодида серебра в многослойной структуре следовыми количествами газообразных молекул красителя бриллиантового зеленого. Методом возбуждения поверхностного плазмонного резонанса показано, что ПОС приводит к изменению параметров поверхностного слоя и может использоваться для создания высокочувствительных и селективных газовых сенсоров.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, оптическая сенсibilизация, галогенид серебра, оптические сенсоры, следовые количества молекул газа.

Поверхностная оптическая сенсibilизация (ПОС), как было показано в [1], представляет собой физический эффект, связанный со спектрально-селективным оптическим воздействием на следовые количества молекул красителей-сенсibilизаторов вблизи поверхности нанокристаллов галогенида серебра AgI. Наблюдение ПОС в тонком поликристаллическом слое AgI эффективно осуществляется методом поверхностной плазмонной спектроскопии [2], так как параметры возникающего поверхностного плазмонного резонанса (ППР), а именно положение минимума, амплитуда и ширина угловой спектральной линии ППР, чрезвычайно чувствительны к изменению диэлектрической проницаемости и изменению толщины поликристаллической пленки в нанометровом диапазоне [3].

В работе приводятся результаты эксперимента по поверхностной оптической сенсibilизации тонкой пленки AgI следовыми количествами молекул газа красителя бриллиантового зеленого.

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: savr@nsc.gpi.ru.

Эксперимент. Для реализации ППР в геометрии Кречмана [4] на поверхность гипотенузной грани стеклянной призмы наносилась серебряная пленка толщиной около 50 нм, затем защитная пленка из Al_2O_3 [5] и рабочая пленка серебра толщиной около 15 нм [1]. Призма с такой трехслойной пленочной структурой помещалась в реакционную камеру (бюкс) с находящимися в нем кристалликами йода. В результате летучие пары йода в течение 30 минут, взаимодействуя с серебром рабочей пленки, полностью превращали серебро в галогенид.

Приготовленная таким образом призма помещалась в камеру, в которую помещалось небольшое количество (около 10 мг) твердотельного красителя бриллиантового зеленого при комнатной температуре и нормальном давлении. Для возбуждения следовых количеств сублимированных молекул газа красителя использовался He-Ne-лазер с длиной волны излучения, равной 632.8 нм. Эта длина волны совпадает с полосой поглощения красителя. Молекулы газа бриллиантового зеленого, которые адсорбируются на поверхности йодида серебра, выполняют роль оптического сенсibilизатора, и при засветке лазерным излучением появляются нанокристаллы металлического серебра размером 50×50 нм². Образовавшиеся при этом свободные молекулы йода покидают поверхность. Таким образом, происходит восстановление металлического серебра до тех пор, пока этот процесс не ограничится пленкой Al_2O_3 .

При галогенизации и последующей оптической сенсibilизации происходило заметное изменение формы угловой спектральной линии ППР. Регистрация эффекта ППР базировалась на оптической схеме, описанной в работе [6] с введением поляризатора в возбуждающий ППР пучок света, что позволило проводить измерения углового распределения интенсивности для *p*- и *s*-поляризаций отраженного света (рис. 1). Поскольку эффект ППР реализуется только для *p*-поляризации возбуждающего света, отношение интенсивностей сигналов *p*- и *s*-поляризаций позволяло получать форму линии углового спектра ППР (кривая 3 рис. 2).

В данном эксперименте использовалась одна и та же длина волны излучения (632.8 нм) как для возбуждения поверхностных плазмонов, так и для возбуждения следовых количеств молекул бриллиантового зеленого, максимум поглощения которых (630 нм) располагается вблизи линии излучения He-Ne-лазера.

После йодизации рабочей серебряной пленки в реакционную камеру помещалось небольшое количество кристаллов бриллиантового зеленого, и для возбуждения следовых количеств в реакционной камере молекул красителя включался лазер. На рис. 3 показана полная эволюция угловых спектров ППР: 1 – исходный спектр трехслойной

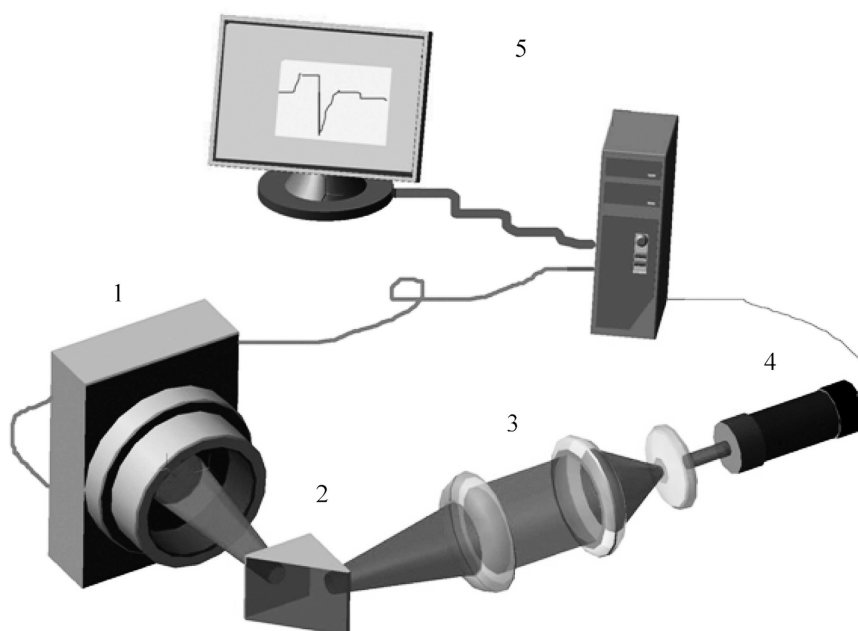


Рис. 1: Лабораторная установка: 1 – ПЗС матрица, 2 – призма с чувствительной пленкой AgI , 3 – оптическая система с поляризатором, 4 – He-Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ нм), 5 – компьютер. Призма 2 располагается в реакционной камере с красителем-сенсбилизатором (на рисунке не показана).

системы “серебряный слой (50 нм) – буферный слой (5 нм) – рабочий серебряный слой (15 нм)”; 2 – спектр ППР трехслойной системы после йодизации поверхностного серебряного слоя; 3 – спектр после непрерывной 12-минутной экспозиции следовых количеств молекул сенсбилизатора – красителя бриллиантового зеленого излучением с длиной волны 632.8 нм. В отсутствие красителя бриллиантового зеленого сигнал ППР оставался практически неизменным в течение 40 часов при экспонировании образца излучением 632.8 нм.

В процессе сенсбилизации наблюдалось значительное изменение положения угловой спектральной линии ППР и ее ширины. Смещение минимума кривой в результате ПОС сопоставимо по величине со смещением от процесса йодизации поверхности серебряной пленки (рис. 3).

Динамика процесса сенсбилизации, фиксируемая по изменению во времени угловых спектров ППР в процессе экспозиции, показывает, что изменение формы линии происходит в течение нескольких (2–4) минут с полным насыщением в течение 12–15 минут (рис. 4).

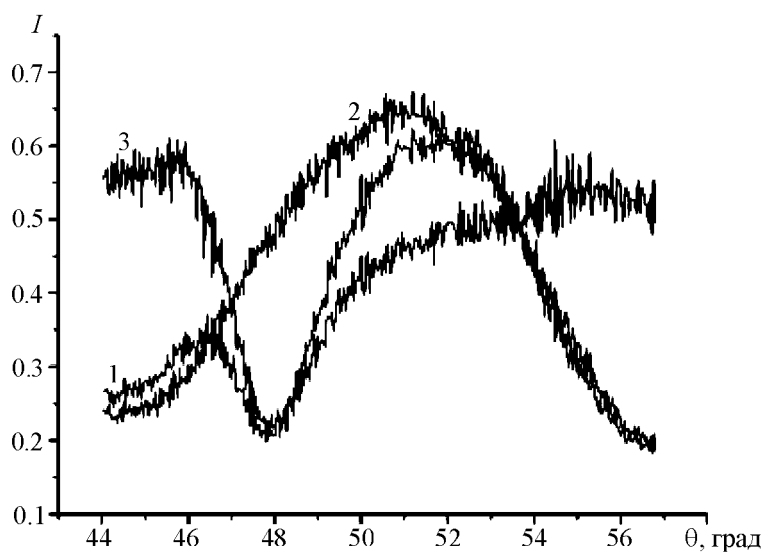


Рис. 2: Амплитуда интенсивности I отраженного света от серебряной пленки на гипотенузной грани призмы в зависимости от угла падения θ возбуждающего света: 1 – p -поляризации, 2 – s -поляризации, 3 – отношение кривых 1 и 2.

Обсуждение и выводы. Характер изменения угловых спектров ППР, наблюдавшихся в эксперименте, подтверждает выводы [1] о том, что сенсбилизация приводит к изменению как толщины галогенид серебряного слоя, так и его диэлектрической проницаемости. Наиболее вероятно, что эти изменения обусловлены появлением нанокластеров (50×50 нм²) металлического серебра на поверхности нанокристаллов (250×250 нм²) йодида серебра, как это было определено на изображениях атомно-силового микроскопа в работе [1]. В данной работе установлено, что ПОС имеет предел насыщения, обусловленный, по-видимому, поверхностной плотностью активных кристаллов галогенида серебра, что, в свою очередь, подтверждает вывод о поверхностном характере оптической сенсбилизации.

Также показано, что эффект ПОС носит выраженный спектральный характер по возбуждению молекул паров сенсбилизатора в полосу поглощения. Исходя из этого, можно заключить, что эффект ППР в сочетании с ПОС может быть положен в основу работы оптических высокоселективных и высокочувствительных химических сенсоров для обнаружения следовых количеств газообразных молекул паров от химических твердотельных веществ, которые вызывают эффект ПОС. По нашему предположению, сенсбилизаторами в подобных сенсорах могут выступать молекулы газа, образующиеся в

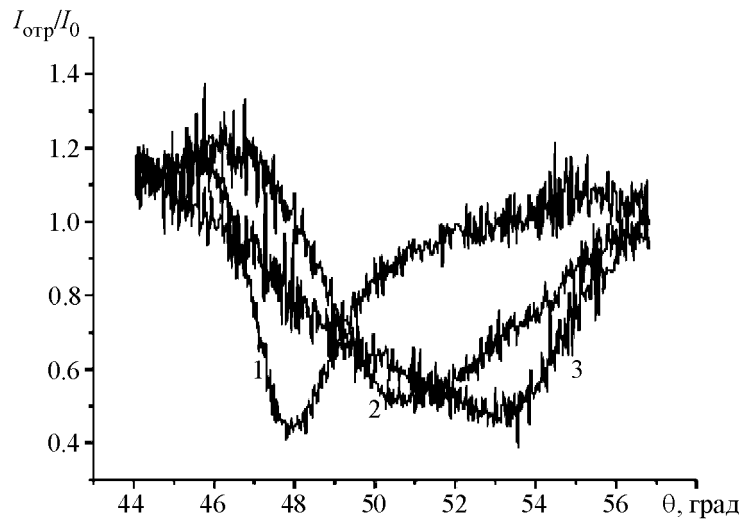


Рис. 3: Спектры ППР до и после помещения в камеру сенсibilизатора и включения возбуждающего излучения: 1 – исходный спектр ППР; 2 – спектр ППР системы после йодизации; 3 – спектр ППР после сенсibilизации йодида серебра бриллиантовым зеленым и экспонирования излучением с $\lambda = 632.8$ нм.

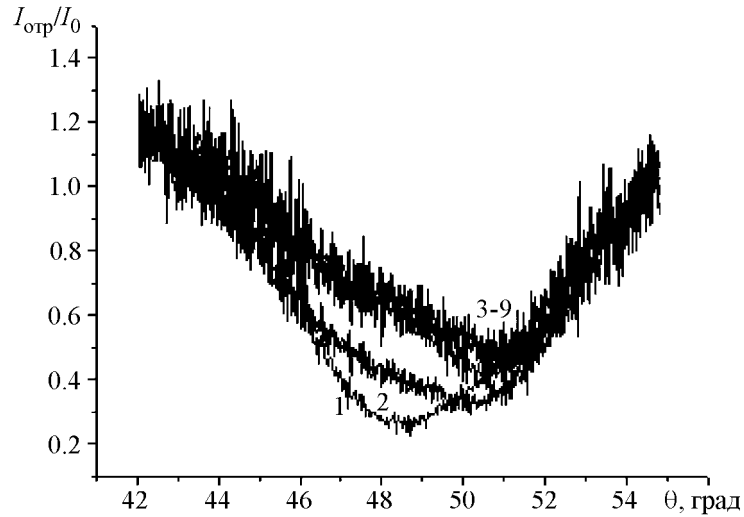


Рис. 4: Кинетика угловых спектров ППР в процессе поверхностной оптической сенсibilизации: 1 – исходная кривая галогенсеребряной пленки, 2 – после 4 минут экспозиции излучением 632.8 нм, 3-9 – после 15–200 минут.

атмосфере при нормальных давлении и температуре, от испарения твердотельных или жидких веществ. Для этого должна реализоваться возможность возбуждения искомым молекул соответствующими источниками оптического или инфракрасного диапазонов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-01284.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. В. Савранский, С. И. Валянский, М. Ф. Урбайтис, Квантовая электроника **33**(8), 711 (2003).
- [2] H. Raether, Phys. Thin Films **9**, 145 (1977).
- [3] I. Pockrand, J. D. Swalen, et al., Sur. Sci. **74**(1), 15 (1977).
- [4] E. Kretschmann, Z. Physik **B241**, 313 (1971).
- [5] С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. В. Савранский, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 2, 3 (2003).
- [6] С. В. Виноградов, С. И. Валянский, М. А. Кононов, В. В. Савранский, М. Ф. Урбайтис, “Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления”. Материалы XVI Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов, Москва, 2004 (М., МГИЭМ, 2004), с. 207.
- [7] С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, А. Г. Макаров, В. В. Савранский, Препринт ИОФРАН № 46 (Москва, ИОФАН, 2006).

Поступила в редакцию 9 декабря 2011 г.