

Влияние оптической сенсibilизации на поверхностный плазмонный резонанс

С.В.Виноградов, М.А.Кононов, В.В.Савранский, С.И.Валянский, М.Ф.Урбайтис

Обнаружено изменение угла возбуждения поверхностных плазмонов в трёхслойной тонкопленочной структуре $Ag - Al_2O_3 - AgI$ при оптической сенсibilизации красителем Arsenazo III (2,7-Bis(2-arsenophenylazo)chromotropic acid Disodium salt).

Ключевые слова: оптическая сенсibilизация, нарушенное полное внутреннее отражение, поверхностные плазмоны, тонкие пленки, галогениды, атомно-силовая микроскопия.

1. Введение

В 1990-х гг. в Институте общей физики РАН при поддержке Александра Михайловича Прохорова были начаты исследования [1–3] по разработке методов на основе эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для обнаружения в режиме реального времени веществ-загрязнителей в атмосфере воздуха и жидкой среде. ППР чрезвычайно чувствителен к состоянию поверхности границы раздела сред [4]. В настоящей работе впервые исследовано влияние на ППР оптической сенсibilизации, что открывает новые возможности его применения.

2. Эксперимент

Для проведения измерений была приготовлена трёхслойная тонкопленочная структура серебро – оксид алюминия – иодид серебра ($Ag - Al_2O_3 - AgI$). Серебряная плёнка толщиной 50 нм наносилась на гипотенузную грань стеклянной призмы ($n = 1.51$) магнетронным распылением серебряной мишени в вакууме при давлении аргона 1.2×10^{-2} Тор, рабочем напряжении магнетрона $U = 380$ В и токе разряда $I = 100$ мА [5–7]. Плёнки оксида алюминия толщиной 5 нм наносились на поверхность серебряной плёнки при помощи распыления монокристаллической мишени Al_2O_3 ионами аргона с энергией $E \approx 500$ эВ при давлении аргона 3×10^{-4} Тор. Слой иодида серебра толщиной 15 нм формировался следующим образом. Вначале на поверхность оксидной плёнки магнетронным распылением при тех же условиях, что и в случае нанесения первого слоя серебра, наносилась тонкая (10–15 нм) серебряная плёнка. Затем в реакционной камере происходила галогенизация в парах иода. Плёнка серебра полностью превращалась в плёнку иодида серебра (рис.1). При сублимации кристаллов красителя Arse-

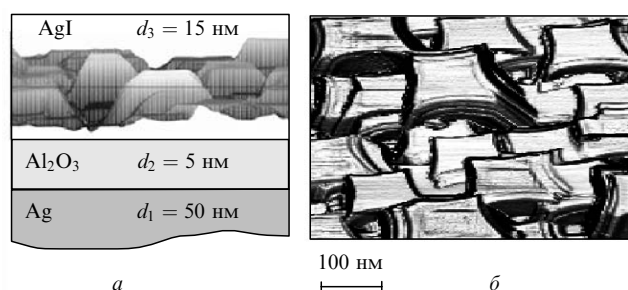


Рис.1. Схема продольного разреза трёхслойной структуры $Ag - Al_2O_3 - AgI$ (а) и изображение поверхности плёнки AgI , полученное на атомно-силовом микроскопе 4P-SPM-MDT (б); d_i – толщины соответствующих слоёв.

nazo III (2,7-Bis(2-arsenophenylazo)chromotropic acid Disodium salt) (рис.2) его молекулы адсорбировались на поверхности AgI . Оптическое возбуждение адсорбированных молекул осуществлялось в их полосах поглощения. Исходя из того что для разных концентраций растворов красителя в метаноле максимум поглощения находится в области 540–550 нм (рис.3), для экспозиции плёнки иодида серебра с адсорбированным красителем использовался He–Ne-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 543.5$ нм. Все изменения диэлектрической постоянной AgI регистрировались методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) по схеме Кречмана [8].

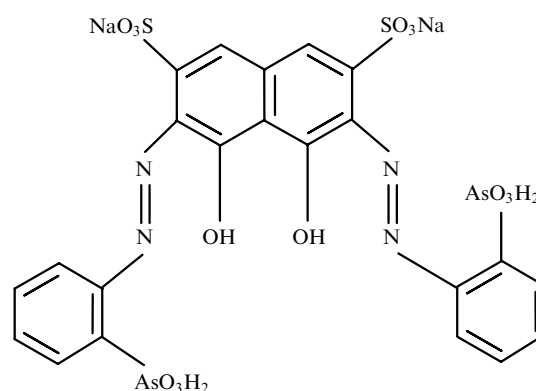


Рис.2. Структурная формула красителя Arsenazo III.

С.В.Виноградов, М.А.Кононов, В.В.Савранский, С.И.Валянский, М.Ф.Урбайтис. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: mike@kapella.gpi.ru, vin@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 23 января 2003 г.

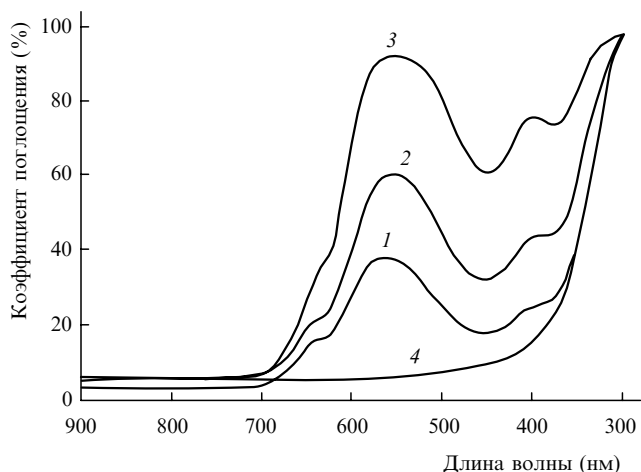


Рис.3. Спектр поглощения красителя Arsenazo III, растворённого в метаноле при молярных концентрациях 0.12×10^{-3} (1), 0.32×10^{-3} (2) и 0.84×10^{-3} моль/л (3) и температуре 25 °С. Кривая 4 соответствует чистому метанолю.

Схема экспериментальной установки представлена на рис.4. Для резонансного возбуждения поверхностных плазмонов применялся He–Ne-лазер с $\lambda = 632.8$ нм (1). Оптическая система 2 фокусирует это излучение на гипотенузную грань призмы 3, на которую нанесены слои структуры Ag – Al₂O₃ – AgI. Призма помещена в реакционную камеру с порошкообразным красителем 4. Отражённый пучок попадает на ПЗС-камеру 6, затем сигнал от неё обрабатывается компьютером 7. He–Ne-лазер с $\lambda = 543.5$ нм (5) использовался для экспозиции плёнки AgI с адсорбированным красителем, причем облучение прерывалось темновыми циклами.

3. Результаты и их обсуждение

Как показали эксперименты, при воздействии на плёнку лазерного излучения с $\lambda = 543.5$ нм изменялся резонансный угол (угол возбуждения поверхностного плазмона). На рис.5 представлены зависимости резонансных углов θ_{res} от длительности освещения галогенидной плёнки τ . Они показывают, что изменение θ_{res} имеет место только при освещении поверхности образцов в присутствии красителя в реакционной камере. В отсутствие

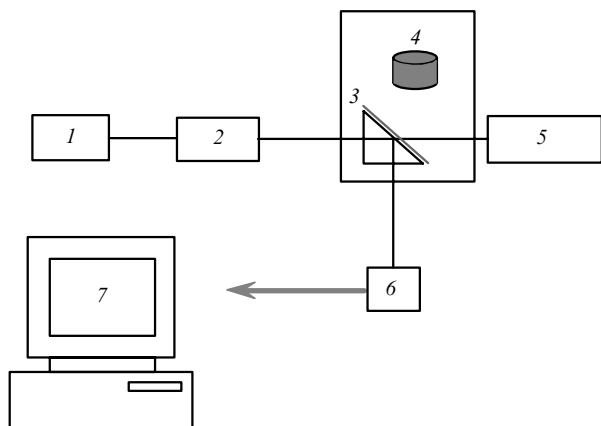


Рис.4. Схема экспериментальной установки: 1 – He–Ne-лазер с $\lambda = 632.8$ нм; 2 – оптическая система; 3 – призма; 4 – порошкообразный краситель; 5 – He–Ne-лазер с $\lambda = 543.5$ нм; 6 – ПЗС-камера; 7 – компьютер.

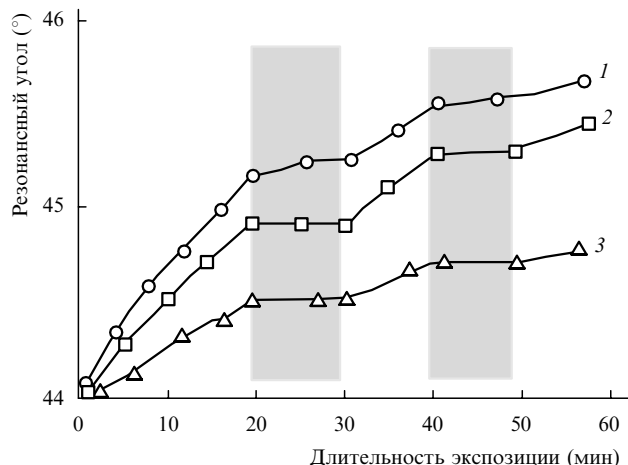


Рис.5. Зависимости резонансного угла от длительности экспозиции при толщинах AgI-плёнки $d_3 = 20 - 40$ нм (1), $d_3 < 10$ нм (2) и $d_3 > 50$ нм (3). Серыми полосами отмечены промежутки времени, в течение которых освещение было выключено.

красителя в ней при любых временах экспозиции ($\tau \leq 120$ мин) и при любой температуре ($20 < t < 50$ °С) эффект не наблюдается.

Таким образом, можно предположить, что в этом случае молекулы красителя, адсорбированные на поверхности галогенидной плёнки, эффективно поглощали энер-

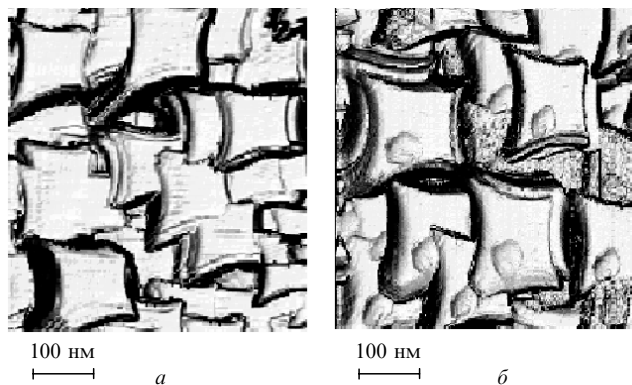


Рис.6. Изображения поверхности плёнки AgI, полученные на атомно-силовом микроскопе до (а) и после (б) облучения лазером с $\lambda = 543.5$ нм.

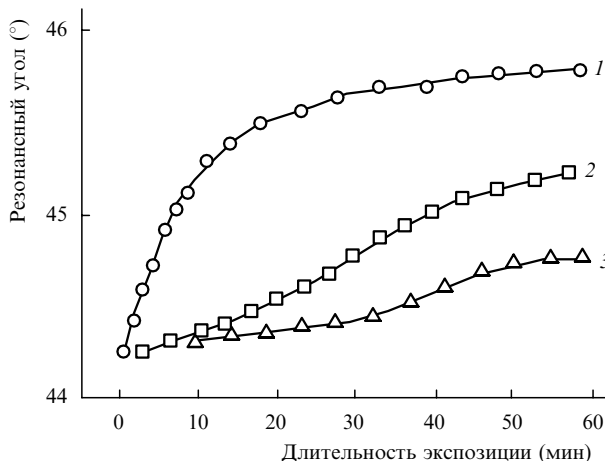


Рис.7. Зависимости резонансного угла от длительности экспозиции при постоянной засветке и температуре $t = 40$ (1), 32 (2) и 25 °С (3). Толщина AgI-плёнки $d_3 = 20$ нм является оптимальной (см. рис.5).

гию падающего лазерного излучения и сенсibilизировали микрокристаллы AgI. Процесс оптической сенсibilизации хорошо заметен на изображениях поверхности плёнки AgI, полученных на атомно-силовом микроскопе: на исходных кристаллитах иодида серебра (рис.6,*a*) при облучении лазером с $\lambda = 543.5$ нм появляются дислокации, обусловленные выделением кластеров атомарного серебра (рис.6,*b*), с появлением которых можно связать изменение параметров ППР. Эффективность оптической сенсibilизации растёт с повышением температуры, усилением процесса сублимации и увеличением числа адсорбированных молекул красителя, и при температуре $t \approx 40$ °C изменение θ_{res} начинается практически сразу после облучения поверхности плёнки AgI-лазером с $\lambda = 543.5$ нм (рис.7).

На основе наблюдаемого влияния оптической сенсibilизации на ППР в определенных условиях возможна идентификация веществ-загрязнителей окружающей среды при использовании их в качестве сенсibilизаторов.

Авторы выражают благодарность В.Д.Шигорину за ряд полезных замечаний.

1. Никитин Д.И., Савранский В.В., Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Прохоров А.М. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 3, 47 (1999).
2. Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Никитин Д.И., Прохоров А.М., Савранский В.В. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 7, 3 (2000).
3. Kononov M.A., Prokhorov A.M., Savranskii V.V., Valjanskii S.I., Vinogradov S.V. *Abstracts XVI Intern. Conf. on Coherent and Non-linear Optics (ICONO'98)* (Шатура, 1998, p. 60).
4. Pockrand I. *Surface Science*, **72** (2), 240 (1978).
5. Алимов О.А., Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Михеев А.А., Савранский В.В. *Письма в ЖТФ*, **20**, 11 (1994).
6. Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Савранский В.В. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **63** (10), 2010 (1999).
7. Vinogradov S.V., Kononov M.A., Urbajtis M.F., Savransky V.V. *Proc. V ISTC Scientific Advisory Committee Seminar* (St. Petersburg, Russia, 2002, p. 315).
8. Kretschmann E., Raether H. *Naturforsch. Zs. A*, **23**, 2135 (1968).



А.М.Прохоров с И.К.Красюком. (1974 г.)