

И.Е. Матяш**МОДУЛЯЦИОННАЯ ПОЛЯРИМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА КАК СРЕДСТВО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ**

Исследовано изменение диэлектрических свойств газов, находящихся в контакте с наноразмерной пленкой металла, в зависимости от внешнего воздействия. Измерения проведены с использованием метода модуляционной поляриметрии, основанного на регистрации явления поверхностного плазмон-поляритонного резонанса. Определены коэффициенты пропорциональности изменения показателей преломления газов (азот, воздух, гелий) с давлением при медленном изменении последнего. Выявлено, что величина приращения показателя преломления, полученная при быстром изменении давления, коррелирует со значениями эффективных радиусов молекул газов и газовых смесей.

Ключевые слова: модуляция поляризации, показатель преломления газов, сенсор.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, коэффициенты преломления света для газов отличаются от единицы всего лишь в третьем (иногда даже в пятом) знаке после запятой, поэтому определить состав исследуемого газа по изменению его диэлектрической постоянной достаточно сложно. Еще большая сложность возникает при исследовании влияния слабого внешнего воздействия на диэлектрические свойства газа, что важно, поскольку при этом его функциональные коэффициенты не зависят от степени воздействия. Несмотря на длительные исследования [1], проблема изучения таких зависимостей существует и сегодня в связи с появлением новых газовых сенсоров.

Разработка методики измерения диэлектрических свойств газов с высокой обнаруживающей способностью по относительному изменению показателя преломления не простая задача. При диагностике диэлектрических свойств газовой среды одной из наиболее чувствительных является методика, основанная на использовании явления поверхностного плазмон-поляритонного резонанса (ППР) [2]. Оно успешно используется для детектирования газовых и биологических молекул уже на протяжении 30 лет [3] и до сих пор остается одним из наиболее популярных инструментов сенсорной техники. Чувствительность этого метода к составу газов сравнима с чувствительностью в интерференционных методах, но сильно зависит от технологии изготовления сенсорного элемента. Дополнительная возможность значительного увеличения чувствительности и информационной способности данного метода появилась при использовании модуляционной поляриметрии вместо классической [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Применение модуляционно-поляризационной методики для регистрации явления ППР подробно изложено в [5]. В данном случае отметим только некоторые её существенные особенности для использования в сенсорной технике.

Оптическая схема рабочей установки представлена на рис. 1. Фотоупругий модулятор поляризации (2) [6], находится между источником света (I) и полуцилиндром внутреннего отражения (3) с пленкой золота на отражающей поверхности (геометрия Кретчмана [7]). Он используется для преобразования состояния поляризации $s \leftrightarrow p$.

Режим работы модулятора и его азимутальное положение выбирают так, чтобы полуцилиндр освещался s - и p -поляризованным излучением попеременно без изменения его интенсивности. После отражения от внутренней поверхности полуцилиндра ортогонально

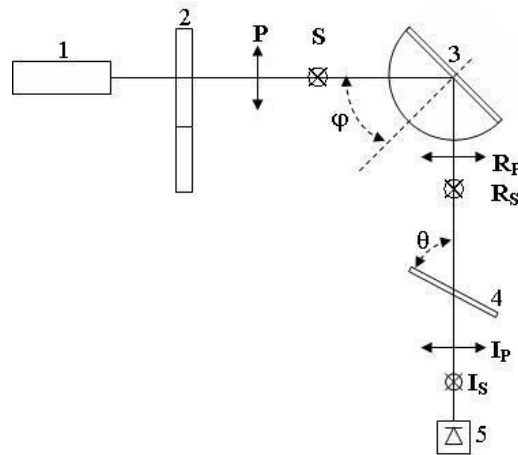


Рис. 1. Оптическая схема установки. 1 – источник света, 2 – модулятор поляризации, 3 – полуцилиндр внутреннего отражения, 4 – компенсационная пластинка, 5 – фотодетектор, S, P – линейно поляризованные (перпендикулярно и параллельно плоскости падения) волны, попеременно падающие на образец, R_S , R_P – волны после отражения от образца, I_S , I_P – прошедшие компенсационную пластинку, φ – угол падения света на образец, θ – угол поворота компенсационной пластинки.

поляризованные световые потоки имеют разную интенсивность. Фотодетектор (5) регистрирует сигнал, переменная составляющая которого пропорциональна поляризационной разности коэффициентов отражения $\rho = R_S^2 - R_P^2$, а её максимум в угловой зависимости соответствует условию резонансного взаимодействия поляритонов. Френелевская компенсационная пластинка (4) перед фотодетектором дает возможность изменять для разных поляризаций величину прошедшего через неё света путем изменения угла падения. Поскольку регистрируемый фотодетектором сигнал пропорционален поляризационной разности $\rho = I_S - I_P = T_{\perp}^2 R_S^2 - T_{\parallel}^2 R_P^2$, при определенной величине угла падения света φ на полуцилиндр сигнал «зануляется» путем поворота компенсационной пластинки на угол θ [8].

Для обеспечения максимальной чувствительности сенсоров газа на основе модуляционной поляриметрии ППР из угловой зависимости поляризационной разности используется линейный участок с наибольшим наклоном [9]. При этом угол падения света устанавливается фиксированным на выбранном линейном участке характеристики $\rho(\varphi)$, а сигнал фотодетектора компенсируется френелевской пластинкой. В таком случае изменение величины показателя преломления исследуемого газа приводит к сдвигу по углу зависимости ρ и возникновению полезного сигнала. Как показал расчет, основанный на формулах Френеля [10], преимуществом предложенного метода является линейная зависимость сигнала поляризационной разности от изменения величины показателя преломления внешней среды в пределах от 0 до 10^{-3} . Этот факт существенно упрощает обработку экспериментальных данных, так как полезный сигнал на порядок превышает уровень шумов и регистрируется стандартной аппаратурой. Таким образом, метод модуляционной поляриметрии обладает высокой чувствительностью и дает возможность уверенно регистрировать малейшее изменение показателя преломления.

Использованная в настоящей работе компоновка поляриметра была запатентована [11] и представлена на рис. 1. Источником света (1) служил полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 650$ нм. Фотоупругий модулятор поляризации с частотой 80 кГц (2) использован в качестве динамического преобразователя поляризации света. Кварцевый

полуцилиндр с пленкой золота толщиной 50 нм на отражающей поверхности выбран для сенсорного элемента (3). Компенсационная френелевская пластинка состоит из кварцевого стекла (4). Приемником излучения выбран кремниевый фотодиод (5). Сенсорный элемент находится в герметичной камере. К ней через компрессор подключена емкость с исследуемым газом и мембранный датчик для регистрации давления. Исследования проведены при комнатной температуре с использованием атмосферного воздуха, гелия и углекислого газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сигнал фотодетектора, пропорциональный поляризационной разности ρ , регистрировался одновременно с регистрацией сигнала от мембранного датчика давления в зависимости от времени напуска газа. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании воздуха, представлены на рис. 2. Из него следует, что форма кинетики ρ сильно зависит от скорости изменения давления (резкое или плавное). Максимальная величина прироста давления и величина установившегося сигнала поляризационной разности ρ в обоих случаях одинакова после 50-60 с от начала измерения. Однако при резком изменении давления сигнал демонстрирует значительно большее возрастание с последующей релаксацией, что не наблюдается в случае медленного нарастания давления.

Более наглядно это различие проявляется, если результаты представить в виде зависимости поляризационной разности от давления (рис. 3). Установлено, что динамика сигнала (следовательно, и диэлектрических свойств газа) изменяется в определенном диапазоне давлений. При этом наблюдаются два граничных случая. При резком изменении давления сигнал линейно возрастает с последующей его релаксацией до определенного значения. При малой скорости изменения давления тоже регистрируется линейная зависимость, которая выходит на то же значение сигнала, что и в первом случае. Дальнейшее увеличение или уменьшение скорости нарастания давления не приводило к изменению характеристик. При промежуточных величинах скорости изменения давления наблюдалась нелинейная зависимость $\rho(P)$ (штрих-пунктирная кривая на рис. 3), а установившаяся величина сигнала всегда совпадала со значением нижней прямой, полученной при медленном нарастании давления.

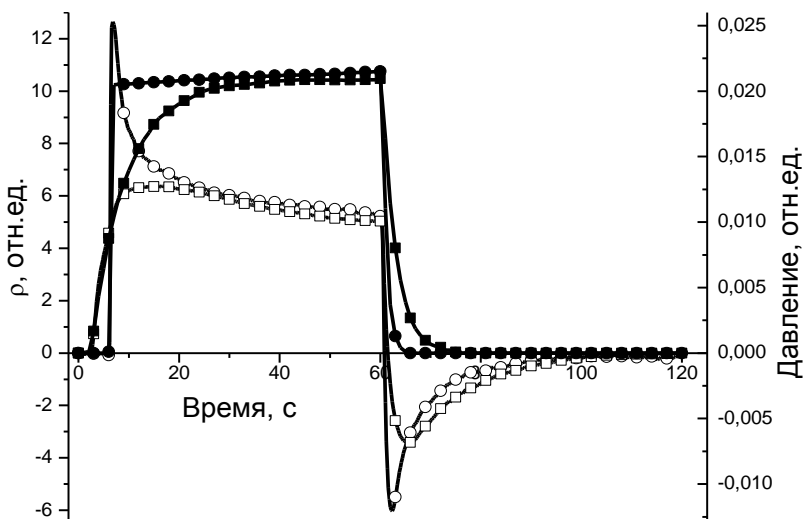


Рис. 2. Зависимости сигнала поляризационной разности ρ (белые символы) и изменения давления (черные символы) для атмосферного воздуха при резком (○) и плавном (□) изменении давления.

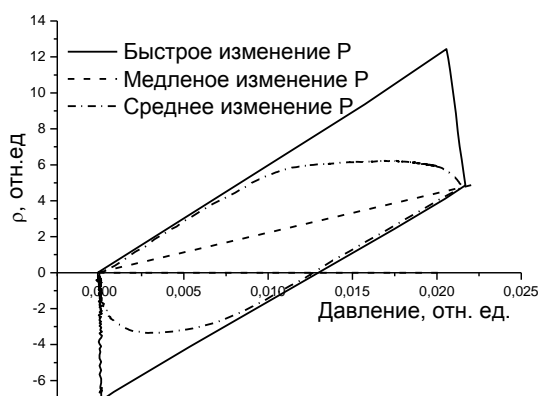


Рис. 3. Зависимости поляризационной разности ρ от давления для атмосферного воздуха при различных скоростях нарастания давления.

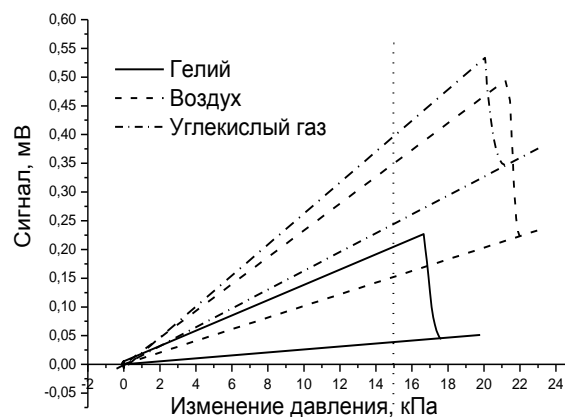


Рис. 4. Величина сигнала фотодетектора, пропорциональная ρ , в зависимости от давления для трех газов при резком и медленном нарастании давления.

Наиболее интересными оказались граничные (линейные) зависимости $\rho(P)$, приведенные на рис. 4 для всех исследованных газов (воздух, гелий, CO_2). Из графиков можно сделать следующие выводы. Во-первых, чем «тяжелее» газ, тем сильнее изменение его показателя преломления от давления вследствие большего изменения количества взаимодействующих центров. Это, в свою очередь, приводит к большему смещению резонансной кривой на угловой зависимости и к большему изменению сигнала ρ . Во-вторых, угол наклона приведенных экспериментальных линейных характеристик определяет степень зависимости показателя преломления газов от давления, и его значение можно использовать при установлении диэлектрических свойств газа и его состава.

Для получения зависимости показателя преломления газа от давления необходимо было установить соотношение сигнала ρ и величины Δn . Соответствующая калибровка осуществлялась по сигналам поляризационной разности для разных газов в камере. При наличии табличных значений показателя преломления и измерения величины сигнала для различных газов эта процедура не представляла сложности.

Анализ характеристик, полученных при резком изменении давления, был использован для определения коэффициентов пропорциональности изменения показателя преломления от давления $\Delta n(P)$. Они равны $4,37 \cdot 10^{-9}$, $7,42 \cdot 10^{-9}$ и $8,43 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ для гелия, воздуха и углекислого газа соответственно и коррелируют с размерами молекул газов. Учитывая погрешность измерений и табличных значений размера молекул [12], можно утверждать, что отношение Δn к молекулярному радиусу для каждого газа равно константе. Следовательно, разработанная методика может быть использована для определения эффективного радиуса молекул газов и газовых смесей как решение обратной задачи.

Коэффициенты пропорциональности изменения показателя преломления от давления $\Delta n(P)$ были получены также при медленном приращении давления. Их значение равно $8,3 \cdot 10^{-10}$, $3,3 \cdot 10^{-9}$ и $5,2 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ для гелия, воздуха и углекислого газа соответственно.

Используя полученные коэффициенты пропорциональности и предположение, что при уменьшении давления зависимости $n(P)$ остаются линейными, были построены характеристики (рис. 5), начиная с вакуума (давление равно нулю, $n = 1$). О правомочности такой аппроксимации свидетельствуют два обстоятельства. Во-первых, значения показателей

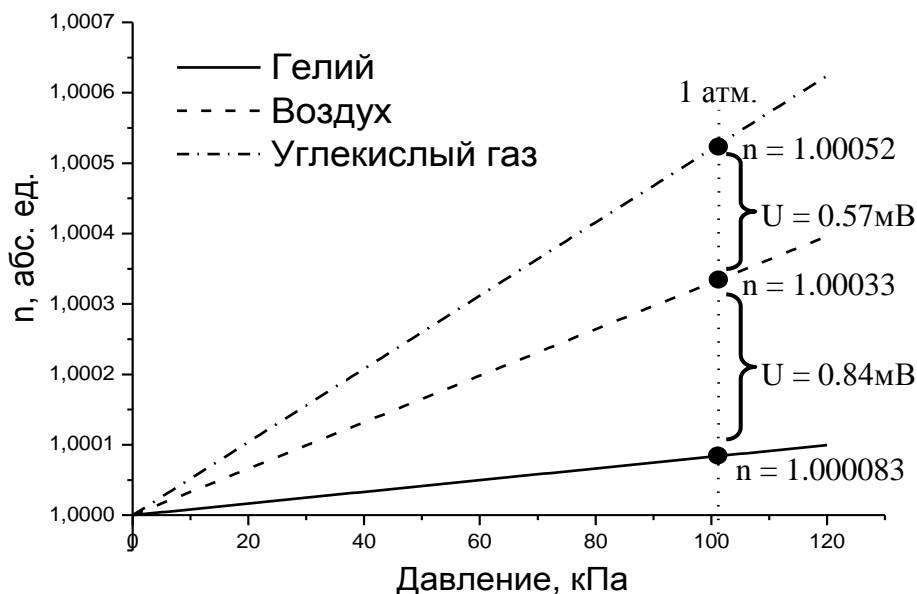


Рис. 5. Зависимость показателей преломления газов от давления.

преломления для каждого из газов при атмосферном давлении (жирные точки на рис. 5) достаточно хорошо согласуются с табличными данными. Во-вторых, разница между ними, пересчитанная на величину сигнала $\rho(P)$ совпадает с экспериментальными значениями, которые были получены в результате измерений параметра ρ при изменении состава газа в кювете и использовались для калибровки поляриметра. Таким образом, характеристики поляризационной разности при медленном изменении давления дают возможность получить зависимость диэлектрических свойств газов от давления в более широком диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной модуляционной поляриметрической методики, основанной на явлении поверхностного плазмон-поляритонного резонанса, исследованы зависимости диэлектрических свойств разных газов (воздух, гелий, углекислый газ) от давления при небольшом его изменении. Выявлено, что форма измеряемого сигнала определяется составом газа и зависит также от скорости изменения давления в рабочей камере. Показано, что при скоростях изменения давления больше и меньше определенных величин характеристики $\Delta n(P)$ остаются неизменными и описываются линейными зависимостями, тангенсы углов наклона которых несут информацию о свойствах газа.

Определены коэффициенты пропорциональности показателя преломления исследованных газов от давления при медленном его изменении, что дало возможность построить зависимости $n(P)$, начиная со значений абсолютного вакуума. Обнаружено, что величина приращения показателя преломления от давления при быстром его изменении связана с радиусом молекул газов и эффективным радиусом газовых смесей. Поскольку отношение тангенса угла наклона данного участка к размеру молекул газа является константой, то для идентификации последнего может быть использован анализ подобных зависимостей для неизвестных газовых смесей.

I.E. Matyash

**MODULATION POLARIMETRY OF SURFACE PLASMON RESONANCE
AS THE MEANS DETERMINING THE DIELECTRIC PROPERTIES OF GASES**

Studied were the changes in the dielectric properties of gases contacting with nanoscale metal film in accordance with external influence. The measurements were carried out using modulation polarimetry technique based on recording the phenomenon of surface plasmon-polariton resonance. The coefficients of proportionality of changes in the refractive indices for some gases (nitrogen, air, helium) with pressure under slow changing the latter were determined. It was found that the increment of the refractive index obtained by a rapid change in pressure is correlated with the values of the effective radii of the molecules of gases and gas mixtures..

Keywords: modulation of polarization, refractive index of gases, sensor.

1. *Физика диэлектриков (область слабых полей)* / Г.И. Сканави. – М., Л-д: Гос. изд-во технико-теор. литературы, 1949.
2. *Поверхностные поляритоны* / В.М. Агранович, Д.Л. Миллс. – М.: Наука, 1985.
3. *Liedberg B., Nylander C., Lundstrom I.* Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing // *Sensors and Actuators*. – 1983. – **4**. – P. 299-304.
4. *поляриметрия* / Б.К. Сердега. – К.: Наукова думка, 2011.
5. *Поляризационно-модуляционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса* / Л.И. Бережинский, Л.С. Максименко, И.Е. Матяш и др. // *Оптика и спектроскопия*. – 2008. – **105**, №2. – С. 281-289.
6. *Jasperson S.N., Schnatterly S.E.* An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique // *Rev. Sci. Instr.* – 1969. – **40**, №6. – P. 761-767.
7. *Kretschman E.* The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons // *Z. Physik*. – 1971. – **241**. – P. 313-324.
8. *Патент № 86920*, Україна, МПК G 01 N 21/55. Спосіб визначення зміни показника заломлення газових та рідких середовищ. І.Є. Матяш, В.П. Маслов, А.В. Прохорович та інші. – Опубл. 10.01.2014. – Бюл. № 1.
9. *Surface plasmon resonance immunosensors: sensitivity considerations* / R.P.H. Kooyman, H. Kolkman, J. Van Gent etc. // *Analytica Chimica Acta*. – 1988. – **213**. – P. 35-45.
10. *Эллисометрия и поляризованный свет* / Р. Аззам, Н. Башара. – М.: Мир, 1981.
11. *Патент № 86921*, Україна, МПК G 01 N 21/55. Пристрій реєстрації зміни показника заломлення газових та рідких середовищ. І.Є. Матяш, В.П. Маслов, А.В. Прохорович та ін. – Опубл. 10.01.2014. – Бюл. №1.
12. *Зайцев Ю.В., Соловьёв А.В., Носачёв К.В.* Электрофизические характеристики газов, эффект генерации ионов // *Исследовано в России*. – 2004. – №7. – С. 1666-1672.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины.
проспект Науки, 41
03028 Киев, Украин

Получено 29.07.2014