

## Детекция этанола в водном растворе посредством плазмонного сенсора

Р. А. Павелкин\*

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
факультет электроники и приборостроения, кафедра нанотехнологий  
Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, д. 34*

(Статья поступила 30.09.2020; подписана в печать 06.10.2020)

В работе рассматриваются слоистые сенсорные структуры в конфигурации Кречмана, поддерживающие возбуждение мод поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), для детекции этанола различных концентраций, растворенного в водной среде. В рассматриваемых структурах моды ППП распространяются вдоль границ раздела сред металл-раствор. Проводится анализ характеристик резонансного отклика мод ППП и его чувствительности к изменению показателя преломления раствора вода-этанол с различной концентрацией этанола в видимом и инфракрасном диапазонах. На основе Фано аппроксимации отклика плазмонных сенсорных структур и в рамках теории эффективной среды были выявлены области достижения максимальной чувствительности рассмотренных сенсорных структур. Полученные результаты открывают возможности применения плазмонных структур в сенсорике вне областей поглощения воды и могут быть применены при создании или для улучшения характеристик химических сенсоров для контроля спиртосодержащих жидкостей.

PACS: 42.81.Pa

УДК: 535.016

Ключевые слова: планарные плазмонные структуры, сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса.

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении десятилетий резонансные фотонные структуры используются в сенсорике и поверхностно-усиленных спектроскопиях. В частности, широкое применение нашли биосенсоры на основе планарных плазмонных структур, поддерживающих моды поверхностных плазмон-поляритонов (ППП), распространяющихся вдоль границы раздела металл-диэлектрик [1]. Возбуждение мод ППП сопровождается усилением электромагнитного (ЭМ) поля на границе раздела металл-диэлектрик и экспоненциальным спадом ЭМ-поля при удалении от этой границы [2]. Распространение мод ППП зависит от оптических характеристик слоев металла и диэлектрика, формирующих границу раздела. Таким образом, отслеживая изменение характеристик (например, интенсивности или фазы) света, взаимодействующего с модой ППП, возможно определить изменения показателя преломления металла и диэлектрика. В качестве диэлектрика, как правило, выступает объемная среда, эффективный показатель преломления которой зависит от ее состава, что позволяет применять плазмонные структуры в сенсорике для детекции различных смесей и адсорбированных пленок [3, 4, 5].

На практике широко распространены сенсоры на основе трехслойных планарных плазмонных структур в конфигурации Кречмана [6]. В спектральном отклике нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) такой структуры наблюдается резонансный спад интенсивности отраженного  $p$ -поляризованного света — поверхностный плазмонный резонанс (ППР), что свиде-

тельствует о возбуждении моды ППП. При изменении показателя преломления анализируемой среды ППР сдвигается в спектральном отклике, то есть меняется интенсивность отраженного света. Выделяют такую резонансную характеристику трехслойных плазмонных сенсоров, как чувствительность по интенсивности спектрального отклика к изменению показателя преломления внешней среды [3]. На основе теоретических расчетов было показано [7], что величина чувствительности по интенсивности в разы больше в ближнем и среднем инфракрасном (ИК) диапазоне. Учитывая тот факт, что в среднем ИК-диапазоне располагаются нормальные колебательные моды молекул многих органических соединений, применение плазмонных структур для ИК-сенсорики может привести к разработке высокочувствительных биосенсоров за счет связности мод ППП и колебательных мод молекул.

В подавляющем большинстве случаев анализируемые среды представляют собой водные растворы различных соединений. В среднем ИК-диапазоне вода поглощает ЭМ-излучение, что приводит к деградации чувствительности плазмонных сенсоров. В работе [7] было показано, что этанол и изопропанол в больших (>99%) концентрациях в воде могут быть детектированы в ближнем и среднем ИК-диапазонах с помощью трехслойного плазмонного сенсора в конфигурации Кречмана. В данной работе рассматривается аналогичная сенсорная структура, исследуется ее чувствительность к изменению концентрации этанола в воде на длинах волн ближнего и среднего ИК-диапазона. Определяется оптимальная рабочая длина волны и толщина металлического слоя золота (Au) из условия максимизации чувствительности по интенсивности для всех растворов. Чувствительность по интенсивности оценивалась с помощью Фано-аппроксимации пространственного спектрально-

\*E-mail: roma.pavelkin@mail.ru

го отклика структуры аналогично тому, как это было сделано в работах [7, 8].

### 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНОГО ОТКЛИКА

Исследуемая в численном эксперименте структура в конфигурации Кречмана [9] изображена на рис. 1 и представляет собой трёхслойную структуру, включающую полубесконечный слой 0 высокоиндексного непоглощающего диэлектрика с показателем преломления  $n_0$ , металлический слой 1 конечной ширины  $h$  с комплексным показателем преломления  $n_1$  и полубесконечный диэлектрический слой 2 с комплексным показателем преломления  $n_2$ , представляющий собой детектируемую среду. Для численного моделирования резонансных характеристик однослойных сенсорных структур рассматривались следующие параметры. В расчётах полубесконечный слой 0 представляет собой высокоиндексную призму из материала селенида цинка (ZnSe) с показателем преломления  $n_0$  [10], обладающую низким поглощением от зелёной части видимого диапазона до среднего ИК диапазона. В вычислениях поглощение призмы считается малым, и  $n_0$  принимает только действительные значения. Значения показателя преломления  $n_1$  слоя 1 соответствовали Au [11]. В качестве материалов полубесконечного слоя 2 с показателем преломления  $n_2$  рассматривались водные растворы этанола, эффективный показатель преломления которых рассчитывался с использованием данных по комплексному показателю преломления воды [12] и 99.9 % этанола [13] исходя из теории эффективных сред [14, 15]. Введем здесь следующие обозначения растворов: раствор C1 — 100% воды и 0% этанола, раствор C2 — 66% воды и 33% этанола, раствор C3 — 50% воды и 50% этанола, раствор C4 — 33% воды и 66% этанола, раствор C5 — 0% воды и 100% этанола.

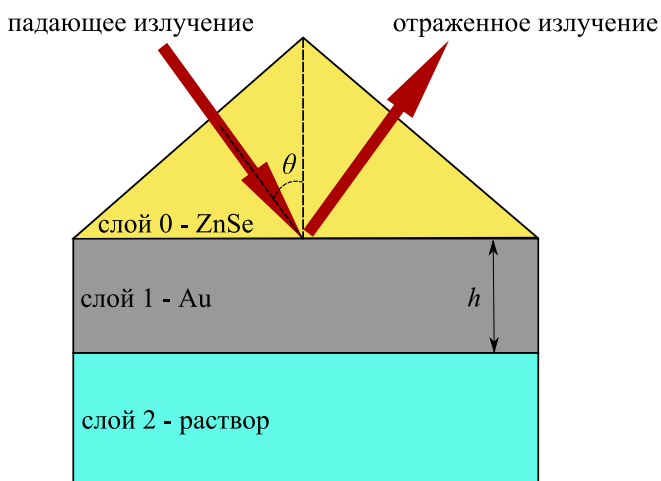


Рис. 1: Плазмонная сенсорная структура в конфигурации Кречмана

Для трёхслойной структуры Фано аппроксимация полного коэффициента отражения  $|r_{012}|^2$  описывается формулой [16].

$$|\tilde{r}_{012}|^2 = |r_{012}^c|^2 \frac{(\alpha - \gamma'_{zero})^2 + \gamma''_{zero}{}^2}{(\alpha - \gamma'_{pole})^2 + \gamma''_{pole}{}^2}, \quad (1)$$

где  $\gamma_{zero} = \gamma'_{zero} + i\gamma''_{zero}$ ,  $\gamma_{pole} = \gamma'_{pole} + i\gamma''_{pole}$ ,  $r_{012}^c$  — коэффициент нерезонансного отражения. С помощью параметров Фано аппроксимации  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma_{pole}$  и  $\gamma_{zero}$  возможно провести оценку характеристик формы линии ППР, как ширины резонанса на полувывоте  $\Gamma$ , высоты резонанса, положения резонанса в пространственном спектре  $\theta_{res}$ , усиления поля, как это было сделано в [7].

Характеристика чувствительности (figure of merit (FOM)) сенсора на основе ППР, дающая оценку снизу максимальной рефрактометрической чувствительности по интенсивности, определяется как:

$$FOM(\lambda) = S_\gamma \frac{|\tilde{r}_{012}(\alpha_{max})|^2 - |\tilde{r}_{012}(\alpha_{min})|^2}{\Gamma}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{max}$  и  $\alpha_{min}$  — положения максимума и минимума отражательной способности трёхслойной структуры, рассчитываемые как положения экстремумов первой производной выражения (1),  $S_\gamma = \Delta\gamma'_{zero}/\Delta n_2$  — чувствительность положения резонанса.

### 2. СРАВНЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ РЯДА РАСТВОРОВ

Определим изменение чувствительности по интенсивности рассматриваемого плазмонного сенсора к изменению концентрации раствора, как  $\Delta FOM = (FOM_i - FOM_{i-1})/2 \approx \Delta R_{max} / \Delta n_2$  [17], где  $FOM_i$  — FOM структуры, рассчитываемая по формуле (2), при детекции  $C_i$  раствора,  $i = 2, 3, 4, 5$ ,  $\Delta R_{max}$  — максимальное изменение интенсивности отраженного света при изменении показателя преломления  $\Delta n_2$  внешней среды (слой 2). В таком случае выражение для оценки максимального изменения интенсивности отраженного света при изменении показателя преломления раствора принимает вид:

$$\Delta R_{max} \geq \Delta FOM \cdot \Delta n_2. \quad (3)$$

Расчеты FOM проводились для значений длин волн в диапазоне прозрачности ZnSe от 0.5 до 9.9 мкм с шагом 50 нм для различных значений толщины  $h$  слоя Au в диапазоне от 1 до 100 нм с шагом 1 нм. Чувствительность положения резонанса оценивалась для изменения действительной части показателя преломления  $\Delta n_2^i = n_{C_i} - n_{C_1}$ . Величины  $\Delta R_{max}$  рассчитывались для значений длин волн в диапазоне прозрачности ZnSe от 0.5 до 6 мкм с шагом 50 нм для различных значений

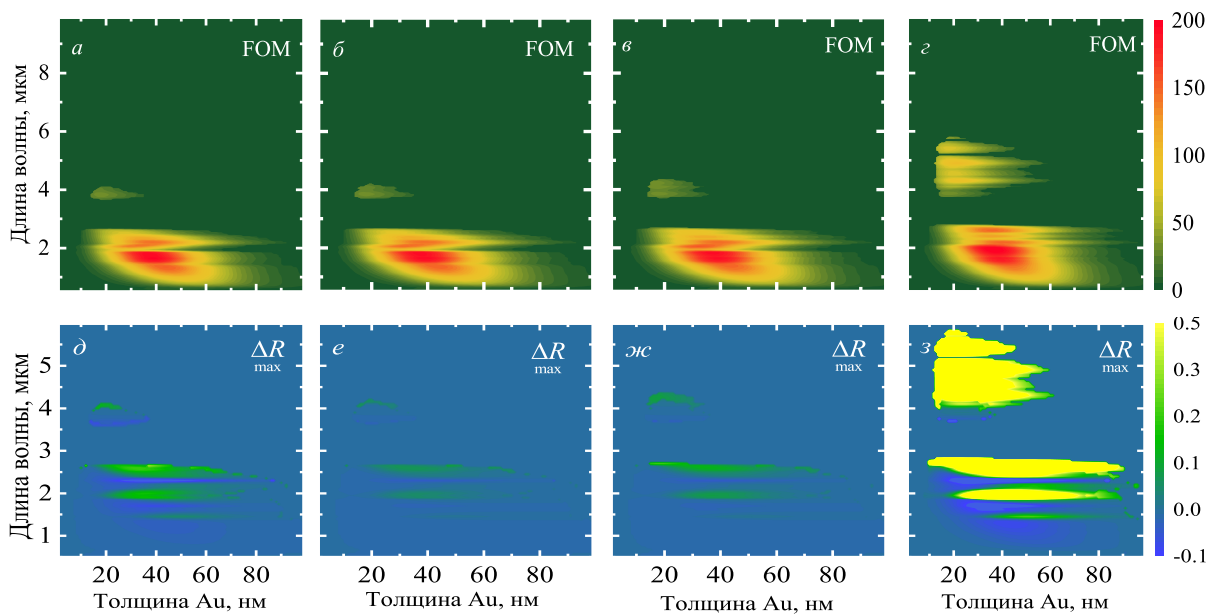


Рис. 2: Зависимость оценки чувствительности FOM (верхний ряд) при детекции растворов *a* – C2, *б* – C3, *в* – C4, *г* – C5 относительно раствора C1; и изменение отражательной способности структуры  $\Delta R_{\max}$  (нижний ряд) для растворов *д* – C2, *е* – C3, *ж* – C4, *з* – C5 относительно раствора C1

толщины *h* слоя Au в диапазоне от 1 до 100 нм с шагом 1 нм. FOM и  $\Delta R_{\max}$  как функции толщины слоя Au и длины падающей волны приведены на рис. 2.

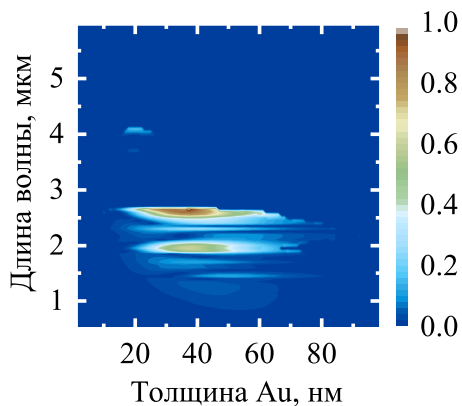


Рис. 3: Показатель  $\Xi$  изменения отражательной способности для детекции всех рассматриваемых смесей

Видно, что область максимальных величин FOM находится около 40 нм толщины слоя Au и 1.8 мкм длины падающей волны и достигает величины 200 RIU–1. При увеличении концентрации этанола в растворе чувствительность структуры увеличивается в области длин волн от 4 до 6 мкм. Нижний ряд рис. 2 демонстрирует изменение отражательной способности структуры при изменении состава раствора вода–этанол. Из рисунков *д*–*з* видно, что на длинах волн около 2–2.5 мкм возможна детекция этанола во всех рассмотренных концентрациях. На длинах волн от 4 до 6 мкм

наиболее эффективно детектировать раствор с высоким содержанием этанола.

Для определения оптимальной длины волны падающего излучения и толщины Au, при которых возможно детектировать этанол в растворе для всех рассмотренных концентраций  $C_i$ , рассчитывался показатель  $\Xi = \sqrt{\prod_i \Delta R_{\max}^i}$ , представляющий собой среднее геометрическое массивов  $\Delta R_{\max}^i$ . Величины  $\Xi$  в *а.у.* отображены на рис. 3.

Максимальной величине измерения отражательной способности соответствует толщина Au равная 37 нм и длина волны 2.6 мкм. На рис. 4 представлены пространственные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) сенсорной структуры с  $h = 37$  нм на длине волны 2.6 мкм.

Как видно из рис. 4, при увеличении концентрации этанола ППР, наблюдаемый в спектральном отклике, углубляется и сдвигается на большие углы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрированы спектральные области чувствительности плазмонных сенсоров в конфигурации Кречмана на основе одного слоя Au к изменению концентрации этанола в воде. Определена оптимальная толщина золотого слоя и длина волны падающего света, при которых обеспечивается детекция этанола с концентрациями 33%, 50% и 66% в водном растворе. Полученные результаты могут быть применены для

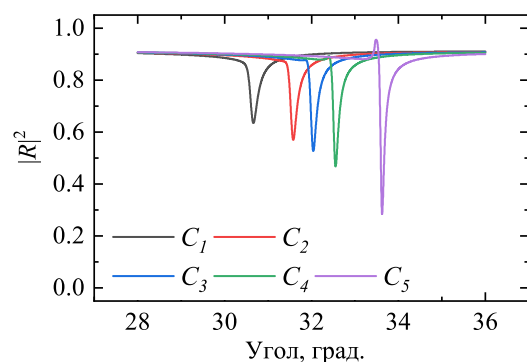


Рис. 4: Спектры НПВО структур на основе Au для детекции растворов с различным соотношением воды и этанола, рассчитанные для длины волны 2.6 мкм и  $h = 37$  нм

разработки и оптимизации высокочувствительных сенсоров на основе слоистых плазмонных структур для ИК диапазона для детекции как в жидких растворах, так и в газовых средах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (соглашение № 007–ГЗ/ЧЗ363/26) и РФФИ (грант 18–29–20006).

- [1] Homola J. // Chem. Rev. Chemical Reviews. 2008. **108**(2). P. 462.
- [2] Raether H. // Springer Trac Mod Ph. 1988. **111**. P. 1.
- [3] Homola J., Dostálek J. Surface plasmon resonance based sensors. 2006.
- [4] Matsubara K., Kawata S., Minami S. // Appl. Spectroscopy. 1988. **42**, N 8. P. 1375.
- [5] Nylander C., Liedberg B., Lind T. // Sensors and Actuators Sensors and Actuators. 1982. **3**. P. 79.
- [6] Kretschmann E. // Z. Physik Zeitschrift für Physik A. Hadrons and nuclei. 1971. **241**, N 4. P. 313.
- [7] Nesterenko D. V., Pavelkin R. A., Hayashi S. // Computer Optics. 2019. **43**, N 4. P. 596.
- [8] Nesterenko D. V., Pavelkin R. A., Hayashi S., Soifer V. A. // J Phys P. Conf Ser. 2019. **1368**. P. 022062.
- [9] Kretschmann E., Raether H. // Zeitschrift für Naturforschung A. 1968. **23**, N 12.
- [10] Query M. R. Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet. 1987.
- [11] Palik E. D., Handbook of Optical-Constants. 1984.
- [12] Segelstein D. J. // MS thesis (University of Missouri). 1981.
- [13] Sani E., Dell’Oro A. // Optical materials. 2016. **60**. P. 137.
- [14] Garnett M. // Philosophical transactions of the Royal Society of London Series A. 1905. P. 237.
- [15] Sukhov S. V. // Quantum Electronics. 2005. **35**, N 8. P. 741.
- [16] Nesterenko D. V., Hayashi S., Sekkat Z. // Phys Rev B. 2018. **97**, N 23.
- [17] Nesterenko D. V., Sekkat Z. // Plasmonics. 2013. **8**, N 4. P. 1585.

## Detection of ethanol dissolved in water using SPR based sensor

R. A. Pavelkin

Samara National Research University. Samara 443086, Russia  
E-mail roma.pavelkin@mail.ru

Planar three–layer sensor structures in the Kretschman configuration supporting the surface plasmon–polariton (SPP) modes are considered in the paper. The structures allow propagation of the SPP modes along the metal–solution interface and are aimed to detect ethanol dissolved in bulk water of various concentrations. Analysis of the resonance characteristics of the SPP mode and sensitivity of the spectral resonance response to changes in the refractive index of the water–ethanol solution is performed using the Fano approximation and effective medium theory in the visible and infrared regions. The spectral regions of maximum sensitivity to changes in the ethanol concentration are discovered. The obtained results open up the possibility of implementation the plasmon structures in sensors outside the water absorption regions and can also be used to design chemical sensors in monitoring of liquids.

PACS: 42.81.Pa.

Keywords: planar plasmon structures, surface plasmon resonance based sensors.

Received 30 September 2020.

### Сведения об авторе

Павелкин Роман Анатольевич — студент 1 курса магистратуры; e-mail: roma.pavelkin@mail.ru.