

## ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

---

## CHEMICAL SENSORS

---

---

УДК 535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

### ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

*О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов*

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

### ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

*О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов*

**Анотація.** Запропоновано новий варіант оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у хроматичному режимі з колориметричною реєстрацією колірних компонент відбитого світла. Як оптичний чутливий елемент використовувалась тонка срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана, що дозволило реалізувати повноцінний ефект ППР у всьому видимому діапазоні спектру від 450 до 700 нм. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано метод відеореєстрації R, G, B- компонент відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери. Оптична схема пристрою дозволяла одночасно отримувати повний спектр плазмон-відбитого світла без застосування рухомих механічних вузлів. Сенсорний ефект полягав у зміні показника заломлення оточуючого середовища під дією газів, що безпосередньо впливало на параметри спектрального ППР. Створено лабораторний макет оптоелектронного сенсорного пристрою, та проведено оцінку ефективності запропонованого методу на прикладі детектування парів ряду органічних аналітів.

**Ключові слова:** спектральний ППР, хроматичний режим, оптичний сенсор газу, срібна плівка, колориметрична реєстрація, R, G, B компоненти

## GAS SENSOR BASED ON THE SPECTRAL SPR EFFECT WITH COLORIMETRIC REGISTRATION OF RESPONSES

*O. N. Fedchenko, O. V. Riabchenko, O. L. Kukla, Yu. M. Shirshov*

**Abstract.** A new variant of the optoelectronic sensor for the detection of gas molecules based on the effect of spectral surface plasmon resonance (SPR) in the chromatic mode with colorimetric registration of the color components of the reflected light is proposed. As an optical sensitive element, a thin silver film was used on the base face of the prism in the Kretschmann geometry, which made it possible to realize a full-fledged SPR effect in the entire visible spectral range from 450 to 700 nm. To measure the optical response, the method of video registration of R, G, B components of reflected light by color webcam was used. The optical scheme of the set-up allowed to simultaneously obtain the full spectrum of plasmon-reflected light without the use of rotating mechanical parts. The sensory effect was a change in the refractive index of the surrounding medium under the action of gases, which directly affected the parameters of the spectral SPR. A laboratory prototype of an optoelectronic sensor device was created, and the effectiveness of the proposed method was evaluated by detection of a number of organic analytes vapors.

**Keywords:** spectral SPR, chromatic mode, optical gas sensor, silver film, colorimetric registration, R, G, B components

### ВСТУП

Поверхневий плазмон-поляритонний резонанс є широко поширеним фізичним методом для реєстрації взаємодій газових та біомолекул на поверхні тонкої металевої плівки [1]. До цього часу описано безліч пристроїв на основі ефекту ППР для спостереження специфічного та неспецифічного зв'язку аналізованих молекул з рецепторами на поверхні металу. Найчастіше при цьому використовується монохроматичний режим збудження ППР *p*-поляризованим випромінюванням з довжиною хвилі червоного світла в геометрії Кретчмана з варіацією кута падіння та реєстрацією мінімуму інтенсивності відбитого променя. При зміні параметрів зовнішнього середовища (показника заломлення, діелектричної проникності) відповідно змінюється кут мінімуму плазмонного резонансу, зсуваючись у той чи інший бік. Однак ефект плазмонного резонансу можна фіксувати також у хроматичному режимі з контролем спектра відбиття при зміні довжини хвилі (при постійному куті падіння світла). В основі зазначених підходів лежить відомий вираз, що описує умову мінімуму внутрішнього відбиття в геометрії Кретчмана [2]:

$$\sin \theta = \frac{1}{n_p} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\lambda) \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda) + \varepsilon_d}}, \quad (1)$$

де  $\theta$  – кут падіння променя *p*-поляризації з довжиною хвилі  $\lambda$ , при якому спостерігається плазмонний резонанс,  $n_p$  – показник заломлення скляної призми,  $\varepsilon_m$  – дійсна частина діелектричної функції металу (вона негативна), яка залежить від довжини хвилі,  $\varepsilon_d$  – діелектрична проникність середовища. Зміна молекулярного складу довкілля призводить до зміни діелектричної постійної середовища  $\varepsilon_d$ . Як випливає з (1), ця зміна може бути зареєстрована за мінімумом ППР двояко – або по зміні кута падіння світла  $\theta$  при постійній довжині хвилі, або по зміні довжини хвилі  $\lambda$  світла при незмінному куті падіння, і саме останній варіант розглядається в даній роботі.

При використанні методу спектрального (хроматичного) ППР важливим є вибір оптимального типу металу як плазмон-несучого шару. Зазвичай для сенсорних застосувань використовуються тонкі плівки золота, проте ефект ППР у цих плівках реалізується лише у червоній та інфрачервоній областях спектру. В той же час для інформативного аналізу сенсорних взаємодій методом спектрального ППР

необхідно використовувати ширший діапазон довжин хвиль. У роботах [3, 4] пропонується використовувати в ППР-сенсорах замість традиційного золота плівки срібла, оскільки срібло демонструє більш оптимальне значення дійсної частини діелектричної функції у видимому діапазоні; в результаті розрахунків було показано, що з ряду високопровідних металів саме в плівках срібла можлива генерація ППР в широкому діапазоні видимого світла.

Відомі нечисленні спроби використання ефекту плазмон-поляритонного резонансу в режимі вимірювання спектру відбиття при варіації довжини хвилі падаючого світла. Для здійснення спектральної розгортки зазвичай використовують паралельний промінь білого світла при постійному куті падіння, а відбитий сигнал реєструється спектрометром. В роботах [5–9] описані варіанти реалізації спектральних ППР-пристроїв для вимірювання адсорбції молекул у водному та повітряному середовищах. В цих пристроях як джерело білого світла використовувалась галогенна лампа розжарювання, для реєстрації відбитого від золотої плівки світла застосовувався портативний спектрометр з оптоволоконним входом, ППР реєструвався на довжині хвилі, при якій спостерігався мінімум відбиття, величиною відгуку служив зсув довжини хвилі мінімуму ППР при адсорбції біомолекул або газів.

Зазначимо, що суттєвим недоліком згаданих вище спектральних ППР-пристроїв була необхідність використання коштовного спектрометричного обладнання для реєстрації інтенсивності світла на різних довжинах хвиль. Цієї інструментальної складності можна уникнути, перейшовши від спектрометричного до колориметричного способу реєстрації відгуку за допомогою кольорової відеокамери. У роботах [10–14] описано ряд прикладів реалізації двовимірних ППР сенсорних матриць на основі візуалізації колірної картини відбитого світла за допомогою ПЗС камер. Також вельми перспективною виглядає ідея використання смартфонів [15–18] для реєстрації спектрального ефекту ППР у видимому діапазоні.

На відміну від більшості існуючих публікацій щодо реалізації спектральних

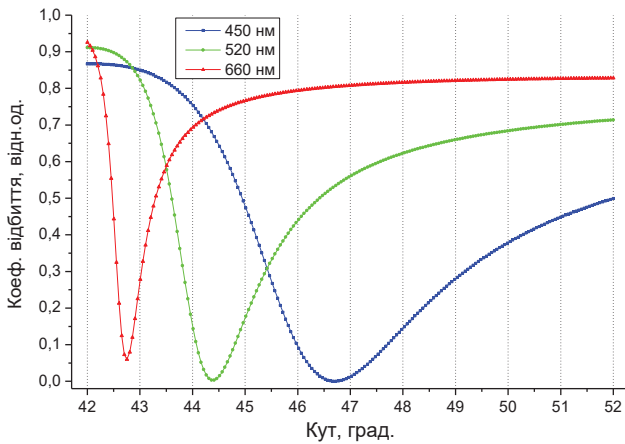
ППР-технологій, в даній роботі ми використовуємо оригінальний підхід, заснований на ефекті ППР у тонких плівках срібла в широкому діапазоні видимих довжин хвиль від червоної до синьої області, у комбінації з колориметричним способом реєстрації спектру відбитого світла. Як реєстровані сигнали виступають значення трьох основних компонент R, G і B білого світла в ряді точок колірної картини (яка являє собою набір колірних смуг), створюваних в результаті генерації плазмон-поляритонів у плівках срібла при освітленні пучком білого світла [19, 20]. Вплив зовнішнього середовища призводить до зсуву колірних смуг спектральної картини відбитого світла внаслідок зміни величин R, G, B сигналів у обраних точках. При цьому різницю значень R, G, B-компонент до і після впливу середовища можна трактувати як сигнали сенсорного відгуку. Фізична природа цієї зміни лежить у впливі показника заломлення (діелектричної проникності) довкілля на параметри ППР ефекту, що математично можна описати формулою (1).

Метою даної роботи було відпрацювання методики реалізації спектрального ППР у хроматичному режимі збудження в широкому діапазоні видимих довжин хвиль з використанням колориметричної реєстрації R, G, B-компонент у відбитому світлі за допомогою кольорової камери, а також оцінка ефективності такого сенсорного методу при детектуванні парів ряду органічних аналітів.

## МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

При попаданні променя світла на плівку срібла при кутах падіння більше кута повного внутрішнього відбиття світло майже повністю відбивається назовні (за винятком невеликої частини, поглиненої в металі). Але при виникненні резонансу між електромагнітною хвилею і плазмовими коливаннями в металі, енергія світлової хвилі йде на збудження плазмон-поляритонів, і в цьому стані відбиття наближається до нуля.

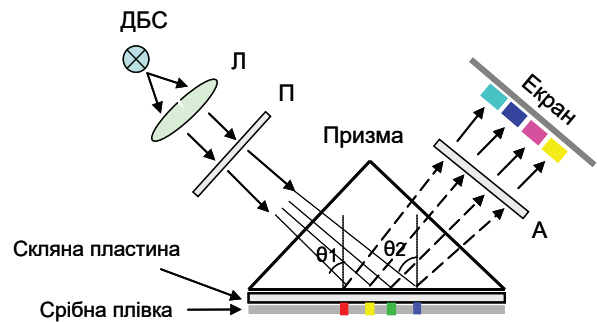
Проведено модельні розрахунки спектрів відбиття при збудженні ППР у геометрії Кретчмана для 45-градусної скляної призми з показником заломлення 1.51 та плівок срібла завтовшки 40–45 нм на базовій грані призми. Для цього було використано вільнодоступну програму WinSpall 3.02 [21] для моделювання кривих ППР на основі формалізму Френеля, значення оптичних констант для срібла взято з роботи [22]. Приклади отриманих резонансних кривих на повітрі для плівки срібла товщиною 40 нм залежно від кута падіння світла при освітленні призми паралельним пучком з трьома різними довжинами хвиль, що відповідають червоній ( $R=660$  нм), зеленій ( $G=520$  нм) і синій ( $B=450$  нм) компонентам, наведено на рис. 1. Як видно, мінімум плазмонного поглинання для цих довжин хвиль реалізується за різних кутів падіння світла в діапазоні від 42,7 град. для червоного до 46,7 град. для синього світла.



**Рис. 1.** Спектральна залежність коефіцієнта відбиття при збудженні ППР у плівці срібла товщиною 40 нм на повітрі (ліва крива відповідає червоній довжині хвилі, середня – зеленій, права – синій) у діапазоні кутів падіння світла від 42 до 47 град.

Оптичну схему для реалізації спектрального ППР в геометрії Кретчмана наведено на рис.2. Випромінювання від джерела білого світла проходить через коліматор (який формує паралельний пучок),  $p$ -поляризатор, й через бічну грань скляної призми потрапляє на її базову грань. Скляна пластинка з нанесеною металеву плівкою, зверненою назовні

до призми, прикладається через шар імерсії до базової грані призми. Коліматор налаштовують таким чином, щоб вихідний світловий пучок був трохи розбіжним. Ця особливість дуже важлива, оскільки дозволяє отримати повний спектр плазмон-відбитого світла, і надалі вибирати ту область спектру, де зміна  $R$ ,  $G$ ,  $B$  компонент буде максимальною. На малюнку показані крайні промені зі світлового пучка, кути падіння яких  $\theta_1$  і  $\theta_2$  дещо відрізняються (у межах 5–6 градусів, як витікає з рис.1), між ними знаходяться всі проміжні промені в межах даної розбіжності світлового пучка. Згідно з виразом (1) при деякому фіксованому куті падіння  $\theta$  для деякої довжини хвилі  $\lambda$  в певному місці металеві плівки виникає плазмон-поляритонний резонанс, і світло даної довжини хвилі практично повністю поглинається в металі (зазначимо, що для срібла спектр ППР охоплює весь видимий діапазон від червоного до синього: на рис.2 локальні області резонансу в плівці металу позначені відповідними кольоровими квадратами).

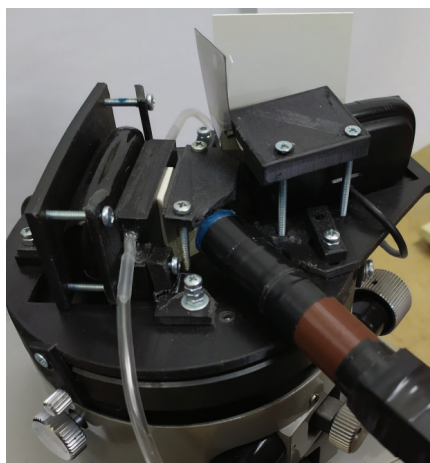


**Рис. 2.** Оптична схема для реалізації спектрального ППР в геометрії Кретчмана: ДБС – джерело білого світла, Л – набір лінз, П – поляризатор, А – аналізатор.

У той же час інші, нерезонансні довжини хвиль при даному куті падіння вільно відбиваються, в результаті колір відбитого променя буде компліментарно пов'язаний з кольором довжини хвилі плазмонного резонансу, оскільки в ньому буде відсутня поглинена резонансна довжина хвилі. Це означає, що за наявності трохи розбіжного падаючого світлового пучка ми побачимо на екрані відбитого світла послідовний набір кольорних смуг від блакитної до жовтої. А саме, червона резонансна довжина

хвилі в металі відповідатиме появі на екрані відбитого світла блакитної смуги, жовта резонансна довжина хвилі відповідатиме синій смузі, зелена – фіолетовій смузі, а синя – жовтій смузі (див. відповідність кольорів на рис.2).

На рис.3 наведено фото лабораторної установки для реалізації методу хроматичної реєстрації молекулярної адсорбції при збудженні плазмон-поляритонного резонансу в плівці срібла. Установку було зібрано на базі гоніометру Г5М, на поворотній платформі якого розташовані всі елементи конструкції. В оптичній схемі застосований варіант з фіксованим кутом падіння світла та джерелом світла широкого спектру.



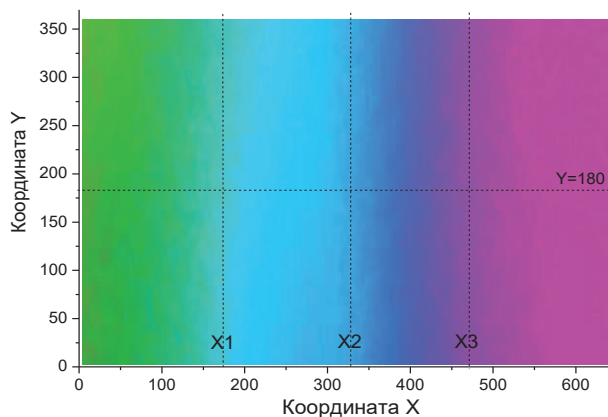
**Рис. 3.** Зовнішній вигляд лабораторної установки для реалізації газового сенсора на основі ефекту спектрального ППР та колориметричної RGB-реєстрації сигналів.

Випромінювання від надяскравого білого світлодіода (Cree XTE Star, безперервний спектр випромінювання, колірна температура 4000К) проходить через набір фокуруючо-коліматорних лінз всередині чорної циліндричної трубки й збирається у вихідний пучок діаметром близько 5 мм, який далі через діафрагму з вузькою вертикальною щілиною попадає на базову грань скляної призми. Кут падіння світлових променів (з урахуванням їх певної розбіжності) обраний у межах 42–48° (з огляду на газу), щоб у срібній плівці міг збуджуватися плазмон-поляритонний резонанс на різних довжинах хвиль. Відбите світло проходить через *p*-аналізатор, додатковий відбиваючий матовий екран, й направляється на об'єктив кольорової

веб-камери (Logitech C-525), яка фіксує зображення у вигляді набору спектральних смуг в координатах X, Y. Отримана колірна картина обробляється спеціальним програмним забезпеченням на персональному комп'ютері.

Для реєстрації газів до срібної поверхні щільно притискала герметична газова кювета об'ємом 4 мл із приєднаною системою напуску повітря / аналіту. Система подачі газу складалася з ємності з рідкою органічною речовиною (аналітом), барботера, міні-насосу та з'єднувальних трубок. Як тестові органічні аналіти були обрані ацетон, ізопропіловий та етиловий спирти. Вимірювання здійснювалось у проточному режимі в три етапи (кожен тривалістю 70 сек). На першому етапі у вимірювальну кювету подавали чисте повітря, на другому – вводили насичені пари аналіту в потоку повітря, на третьому – проводили продувку кювети чистим повітрям. На всіх вказаних етапах за допомогою веб-камери з інтервалом 7 сек. вели фотозйомку зображення отримуваної спектрограми. Усі вимірювання проводили при однаковій швидкості потоку газів біля 30 мл/хв. за постійною кімнатної температури 20±0,5°C.

Типовий реальний вигляд отримуваної спектрограми відбитого світла наведено на рис.4, на ній відображена низка колірних смуг світлового поля веб-камери в координатах 640x360 пікселів. Зазначимо, що кожній точці спектрограми відповідає свій набір із трьох параметрів R, G та B.



**Рис. 4.** Зареєстрований веб-камерою Logitech C-525 в розрізненні 640x360 точок вихідний спектр колірних смуг відбитого світла (зліва направо): салатової, блакитної, синьої, пурпурової.

У вихідному стані (до напуску аналіту) реєструвалися початкові значення R, G, B- компонент у обраних точках всіх колірних смуг, тобто при заданій координаті Y фіксувався колірний зріз по горизонтальній лінії вздовж координати X. Як координати для аналізу обиралися певні точки в перехідних областях на межах колірних смуг, де чутливість відгуків була найбільша (такі точки відмічені в місцях перетину вертикальних пунктирних ліній, позначених координатами X1, X2, X3, з горизонтальною лінією з координатою Y=180, див. рис.4). Надалі напуск парів аналіту до вимірювальної камери призводив до зсуву спектрограми по координаті X, й у цьому стані знову реєструвалися R, G, B-значення в тих же обраних точках того ж колірного зрізу.

### МЕТОДИКА ОБРОБКИ RGB ДАНИХ

Обробка отриманих вихідних кольорових зображень виконувалася за допомогою програмного забезпечення на базі високорівневої мови МАТЛАБ-7, для більш зручних розрахунків абсолютні значення отриманих колірних компонент R, G та B замінялися відносними – відповідними значеннями косинусів кутів  $\alpha_R, \beta_G, \gamma_B$  так званого вектору кольору у тривимірному RGB- просторі [23]:

$$\cos \alpha_R = \frac{R}{L}; \quad \cos \beta_G = \frac{G}{L}; \quad \cos \gamma_B = \frac{B}{L},$$

$$\text{де } L = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2} \quad (2)$$

де  $\alpha_R, \beta_G, \gamma_B$  – кутові положення вектору кольору щодо вісей R, G, B, відповідно, L – довжина вектору кольору у RGB-координатах. Слід також зазначити, що іншою метою вказаного перетворення колірних компонент у відносні значення є зменшення впливу флуктуацій інтенсивності джерела світла на величини отриманих відгуків [24].

Як сигнали відгуку на вплив газової речовини бралася різниця відповідних косинусів до і після впливу аналіту у аналізованих точках спектру. Приклад кінетики зміни колірних компонент на вплив парів ізопропанолу у об-

раній точці на межі пурпурової та синьої смуг наведено на рис.5. Тенденція зміни колірних компонент у всіх інших точках наявних колірних смуг та для всіх інших тестованих аналітів була подібна, відрізняючись лише величиною та в деяких випадках знаком відгуку, тому ми їх не приводимо.

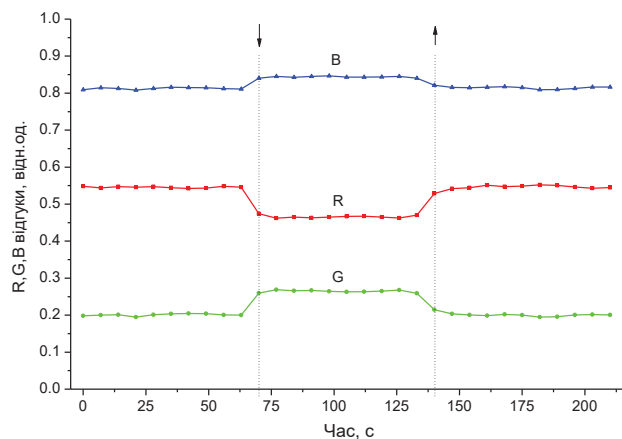


Рис. 5. Сенсограми колірних компонент R, G, B на вплив насичених парів ізопропанолу, отримані у точці спектру з координатами (X3 x Y=180) на пурпурово-синій межі колірних смуг відбитого світла; по вісі ординат відкладено косинуси кутів вектору кольору згідно виразам (2).

Далі з цих даних розраховувався узагальнений інтегральний відгук S за всіма трьома колірними компонентами. Цей відгук визначається як відхилення кутового положення вектору кольору від його попереднього стану, та розраховується за наступною формулою [25]:

$$S = \sqrt{\left[\frac{R_1}{L_1} - \frac{R_0}{L_0}\right]^2 + \left[\frac{G_1}{L_1} - \frac{G_0}{L_0}\right]^2 + \left[\frac{B_1}{L_1} - \frac{B_0}{L_0}\right]^2}, \quad (3)$$

де індекси 0 і 1 відносяться відповідно до початкового та наступного стану (до і після впливу парів аналіту), максимальне значення S теоретично може скласти  $\sqrt{3} \approx 1,73$ .

Слід зазначити, що при розрахунку інтегрального відгуку (3) внесок від усіх трьох колірних компонент є неоднаковим і часто нерівноцінним, він також може значно варіювати у різних частинах колірного спектру. Тому має сенс долучити до аналізу і обробки різні

точки отриманої спектрограми. А як було значно вище, оскільки найбільші сигнали відгуку реєструвалися саме на колірних межах, то для обробки доцільно використати всі наявні колірні межі нашого спектру, що відповідають координатам X1, X2, X3 на рис.4.

До того ж, як можна бачити (див. рис.5), відгуки компонент R і В або R і G є попарно протифазними. Було показано, що ця особливість відгуків є справедливою для всіх розглянутих точок спектру. Більш того, експериментально було встановлено, що така протифазність зберігається для усіх досліджених аналітів. Зазначену обставину можна використати для отримання різницевих підсиленних значень відгуків попарно між двома певними колірними компонентами, що має призвести до збільшення чутливості реєстрації газів. В даній роботі саме ця можливість й була застосована при обробці усіх сигналів.

Отже, з врахуванням обох вказаних вище особливостей обробки даних, було запропоновано оригінальний підхід до розрахунку інтегрального R, G, В- відгуку на вплив аналіту. Він полягав в тому, що по аналогії з розрахунком відгуку згідно виразу (3) за трьома колірними компонентами в одній точці, в цьому разі з метою отримання максимального інтегрального відгуку ми брали найбільші різницеві відгуки в різних точках на всіх трьох наявних колірних межах. Тоді формула для розрахунку інтегрального відгуку  $S$  перетворюється на таку:

$$S = \sqrt{\Delta S_1^2 + \Delta S_2^2 + \Delta S_3^2}, \quad (4)$$

де  $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$  – різницеві відгуки відповідно у точках X1, X2, X3 колірних меж, що рахуються наступним чином:  $\Delta S_1 = \Delta(R_1 - G_1) - I_1$ ,  $\Delta S_2 = \Delta(B_2 - G_2) - I_2$ ,  $\Delta S_3 = \Delta(B_3 - G_3) - I_3$ ; де знак  $\Delta$  позначає різницю вказаних у дужках значень між початковим та наступним станом (до і після впливу газу), та  $I_1, I_2, I_3$  – усереднені значення базової лінії різницевих відгуків відповідно у тих же трьох вказаних точках.

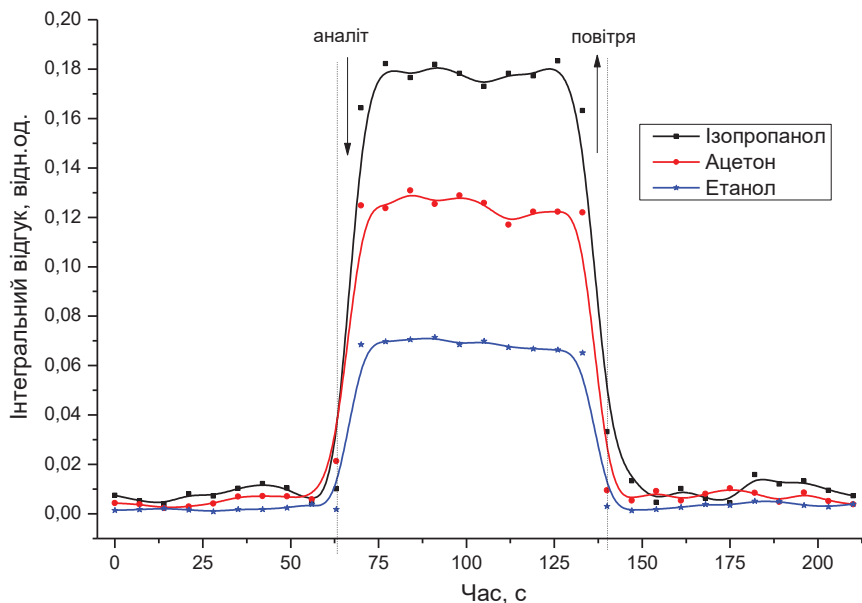
Зазначимо, що оскільки тенденція зміни колірних компонент зберігалася постійною для кожної колірної смуги та для всіх аналізова-

них аналітів, то застосований метод обробки сигналів є коректним з точки зору порівняння відгуків від різних аналітів. Отже, методика мультипараметричної обробки даних (використання найбільших різницевих відгуків на трьох різних колірних межах) дає можливість не тільки підвищити чутливість реєстрації досліджуваних речовин (за рахунок більших амплітуд сигналів R, G, В- відгуків), але й також покращити селективність аналізу за рахунок розширення діапазону амплітуд сигналів відгуків.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані за формулою (4) криві інтегральних відгуків ППР-RGB сенсору на насичені пари трьох досліджених аналітів наведено на рис. 6. Як видно, величини відносних відгуків складали від 0,07 до 0,18 (що в перерахунку до максимально можливого відносного відгуку складало від 4 до 10,5%). Розрахунок за наведеною вище мультипараметричною методикою обробки даних дозволив у 2–3 рази підвищити величини відгуків у порівнянні з розрахунком за виразом (3), а також значно збільшити відмінність у відгуків між різними аналітами, особливо між етанолом і ацетоном, що важливо для селективного аналізу реєстрованих газів. Зазначимо, що наведені відгуки на досліджувані аналіти були отримані для чистої срібної поверхні, немодифікованої додатковими чутливими шарами (можна припустити, що нанесення спеціальних чутливих шарів на металеву поверхню ймовірно дозволить надати сенсору певну селективність та значно підвищити чутливість реєстрації газових молекул).

Як було відзначено вище, отримані відгуки мали однакову тенденцію зміни R, G, В-компонент для усіх аналітів, лише дещо відрізняючись кількісними значеннями відгуків. Однак така тенденція вельми зрозуміла для поверхні голого срібла, оскільки для неї відсутня будь-яка виражена селективність, й уся різниця у відгуків на різні аналіти може бути пов'язана із різними значеннями їх молекулярної рефракції. Останнє поняття включає таку комбінацію властивостей прозорої речовини, як показник



**Рис. 6.** Інтегральні відгуки на насичені пари ізопропанолу, ацетону та етанолу, отримані за формулою (4) із найбільших різницевих відгуків, узятих в трьох різних точках на межах кольорних смуг відбитого світла.

заломлення, густина і молекулярна маса, й вираз для молекулярної рефракції має вигляд:

$$R = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (5)$$

де  $n$  – показник заломлення,  $M$  – молекулярна маса (г),  $\rho$  – густина (г/см<sup>3</sup>), вимірність  $R$  (см<sup>3</sup>). Розраховані за формулою (5) значення рефракції молекул у ряді “повітря – етанол – ацетон – ізопропанол” становлять відповідно 4.435, 12.897, 16.179, 17.603. Зазначимо, що повітря тут використано як відліковий аналіт (в розрахунках замість повітря було взято азот), оскільки він відповідає сигналу базової лінії, тобто нульового відгуку. Як бачимо, саме у цьому ряду зростають експериментально отримані величини відгуків (див. рис.6). Це означає, що їх можна пояснити, принаймні якісно, саме впливом молекулярної рефракції доданих у повітря легких молекул досліджуваних аналітів. У той же час на кількісне значення відгуку можуть впливати деякі додаткові фізико-хімічні фактори.

Зокрема, при розгляді отриманих результатів можуть бути залучені такі механізми, як пряма хімічна дія пари, дифузійне проникнення молекул всередину тонкої срібної плівки,

можливий також ефект полімолекулярної адсорбції, що проявляється при досить високих концентраціях пари в утворенні тонких конденсованих шарів аналіту на поверхні срібла. У першому випадку хімічна реакція парів із сріблом може призводити до порушення її поверхневої структури і навіть морфології. Проте прямий хімічний вплив ми не розглядаємо, оскільки вказані аналіти не є розчинниками срібла, і крім того, вплив пари досить короткочасний. З останньої ж причини полімолекулярна адсорбція також малоімовірна. Найімовірнішим є ефект адсорбційно-дифузійного впливу молекул-аналітів на поверхню срібла. При товщині близько 40 нм металева плівка є досить пористою, і молекули шляхом дифузії можуть проникати всередину неї, осідати в порах і тим самим змінювати фізико-хімічні параметри плівки. Отже, змінюється не тільки діелектрична проникність зовнішнього середовища, але й діелектричні параметри самого металу. А згідно з виразом (1) це веде до зміни умов реалізації ППР, кутів мінімуму резонансу на різних довжинах хвиль, отже, і величини зсуву кольорних смуг при впливі аналіту. При цьому хоча такі зміни і є оборотними, але наперед невідомими за величиною. З вищеска-



заного впливає, що для використання в сенсорних пристроях оптичні елементи зі срібною поверхнею слід захищати від прямої дії середовища, тим самим уникаючи її окислення, а також проникнення в плівку молекул вологи та інших аналітів.

## ВИСНОВКИ

Розроблено конструкцію, оптичну схему та досліджено характеристики нового варіанту оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу в тонких плівках срібла.

За допомогою проведеного моделювання та експериментально отриманих оптичних характеристик відбиття в умовах збудження плазмон-поляритонного резонансу від джерела білого світла показано, що тонкі срібні плівки (товщиною 40–45 нм) дозволяють реалізувати повноцінний ППП-ефект у всьому видимому спектральному діапазоні від 450 до 700 нм. Як оптичний чутливий елемент використовувалась саме така срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана. Застосування тонких плівок срібла як плазмон-несучого шару для реалізації хроматичного режиму збудження ППП є відмінною особливістю даної роботи. Відгуками сенсору виступали значення кольорних R, G, B-компонент відбитого від плівки світла. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано колориметричний спосіб реєстрації спектрів відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери.

Важливою особливістю оптичної схеми є формування вихідного пучка світла, що трохи розходить (в межах 5–6 градусів) для освітлення призми. Цим досягається реалізація ППП у плівці срібла одночасно у всьому видимому діапазоні, з просторовим розподілом (за кутом падіння світла) локальних місць генерації плазмонів з різними довжинами хвиль, що в свою чергу дозволяє отримати повний вихідний спектр плазмон-відбитого світла й надалі вибрати з нього ділянки спектру з максимальними сигналами RGB-відгуків. У комбінації з колориметричною реєстрацією відгуків

за допомогою веб-камери це відкриває можливість для створення портативних сенсорних ППП-RGB детекторів без використання механічних вузлів та коштовного спектрометричного обладнання.

З метою збільшення чутливості та селективності детектування газів запропоновано спосіб мультипараметричної обробки різницевого відгуку спектральних компонент  $\Delta R$ – $\Delta G$ ,  $\Delta G$ – $\Delta B$ ,  $\Delta R$ – $\Delta B$  на межах кольорних смуг відбитого світла, де досягається максимальна чутливість реєстрації газових молекул. Тим самим за допомогою одного сенсора фактично реалізується мультисенсорна система за рахунок реєстрації R, G, B сигналів одночасно у багатьох точках кольорних смуг відбитого світла.

Показано, що спектральну залежність відбиття при реалізації ППП у геометрії Кречмана з RGB-відеореєстрацією можна успішно використовувати для оцінки та контролю вмісту летючих молекул у пробі газу. Показано, що величина молекулярної рефракції (показника заломлення) середовища безпосередньо корелює з величиною відгуку ППП-RGB сенсора. Зареєстровані значення інтегральних відгуків поверхні чистого срібла на насичені пари трьох типів органічних аналітів склали від 4 до 10,5%.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. Handbook of Surface Plasmon Resonance, 2nd Edition, Eds. R. V. M. Schasfoort, The Royal Society of Chemistry (2017). doi:10.1039/9781788010283-FP010
- [2]. E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen (The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons) // Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, 241, pp. 313–324 (1971). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01395428>
- [3]. H. E. de Bruijn, R. P. H. Kooyman, J. Greve. Choice of metal and wavelength for surface-plasmon resonance sensors: some considerations // Applied optics, 31(4), pp.

440–442 (1992). [https://doi.org/10.1364/AO.31.0440\\_1](https://doi.org/10.1364/AO.31.0440_1)

[4]. G. Manickam, R. Gandhiraman, R. K. Vijayaraghavan, L. Kerr, C. Doyle, D. E. Williamsad, S. Danielsa. Protection and functionalisation of silver as an optical sensing platform for highly sensitive SPR based analysis // *Analyst*, 137, pp. 5265–5271 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2an35826c>

[5]. J. S. Yuk, M. -J. Lee, U. -R. Kim, K. -S. Ha. Analysis of blood proteins on protein arrays with a spectral surface plasmon resonance biosensor // *Current Applied Physics*, 7, pp. 102–107 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.02.006>

[6]. J. Rysava, J. E. Dyr, J. Homol, J. Dostalek, P. Krizova, L. Masova, J. Suttar, J. Briestensky, I. Santar, K. Myska, M. Pecka. Surface interactions of oxidized cellulose with fibrin(ogen) and blood platelets // *Sensors and Actuators B*, 90, pp. 243–249 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00035-2)

[7]. J. Homola, J. Dostalek, J. Ctyroky. Novel approach to surface plasmon resonance multichannel sensing // *SPIE Proceedings on Optical Engineering for Sensing and Nanotechnology*, 4416, pp. 86–89 (2001). <https://doi.org/10.1117/12.427017>

[8]. Chi Lok Wong, George Chung Kit Chen, Beng Koon Ng, Shuchi Agarwal, Zhiping Lin, Peng Chen, and Ho Pui Ho. Multiplex spectral surface plasmon resonance imaging (SPRI) sensor based on the polarization control scheme // *Optics express*, 19(20), pp. 18965–18978 (2011). <https://doi.org/10.1364/OE.19.018965>

[9]. P. Hlubina, P. Urbancova, D. Pudis, M. Goraus, D. Jandura, D. Ciprian. Ultrahigh-sensitive plasmonic sensing of gas using a two-dimensional dielectric grating // *Optics Letters*, 44(22), pp. 5602–5605 (2019). <https://doi.org/10.1364/OL.44.005602>

[10]. Chi Lok Wong & Malini Olivo. Surface Plasmon Resonance Imaging Sensors: A Review // *Plasmonics*, 9, pp. 809–824 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9662-3>

[11]. Chi Lok Wong, George Chung Kit Chen, Xiaochao Li, Beng Koon Ng, Ping

Shume, Peng Chen, Zhiping Lin, Chinlon Lin and Malini Olivo. Colorimetric Surface Plasmon Resonance Imaging (SPRI) Biosensor Array based on Polarization Orientation Rotation // *Biosens. Bioelectron.*, 47, pp. 545–552 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.02.040>

[12]. N. Bellassai, R. D’Agata, A. Marti, A. Rozzi, S. Volpi, M. Allegretti, R. Corradini, P. Giacomini, J. Huskens, and G. Spoto. Detection of Tumor DNA in Human Plasma with a Functional PLL-Based Surface Layer and Plasmonic Biosensing // *ACS Sensors*, 6, pp. 2307–2319 (2021). <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00360>

[13]. J. B. Fasoli and R. M. Corn. Surface Enzyme Chemistries for Ultrasensitive Microarray Biosensing with SPR Imaging // *Langmuir*, 31, pp. 9527–9536 (2015). <https://doi.org/10.1021/la504797z>

[14]. D. Wang D, JFC Loo, J. Chen, Y. Yam, SC Chen, H He, SK Kong, HP Ho. Recent Advances in Surface Plasmon Resonance Imaging Sensors // *Sensors (Basel)*, 19(6), p. 1266 (2019). <https://doi.org/10.3390/s19061266>

[15]. V. Lebourgeois, A. Bégué, S. Labbé, B. Mallavan, L. Prévot, B. Roux. Can Commercial Digital Cameras Be Used as Multispectral Sensors? A Crop Monitoring Test // *Sensors*, 8, pp. 7300–7322 (2008). <https://doi.org/10.3390/s8117300>

[16]. A. García, M. M. Erenas, E. D. Marinetta, C. A. Abad, I. de Orbe-Paya, A. J. Palma, L. F. Capitán-Vallvey. Mobile phone platform as portable chemical analyzer // *Sensors and Actuators B*, 156, pp. 350–359 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.045>

[17]. O. Mudanyali, S. Dimitrov, U. Sikora, S. Padmanabhan, I. Navruz, A. Ozcan. Integrated rapid-diagnostic-test reader platform on a cellphone // *Lab Chip*, 12, pp. 2678–2686 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2lc40235a>

[18]. Y. Liu, Q. Liu, S. Chen, F. Cheng, H. Wang, W. Peng. Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Smart Phone Platforms, *Sci. Rep.*, 5, p. 12864 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep12864>

[19]. O. L. Kukla, A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, E. R. Surovtseva, Yu. M. Shirshov.

Features of the operation of biosensors based on the PPR effect in chromatic mode // 12<sup>th</sup> International conference “Electronic processes in organic and inorganic materials” (ICEPOM-12), June 1–5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine, P. 327

[20]. O. L. Kukla, A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, Yu. M. Shirshov, E. R. Surovtseva. Detection of gas molecules using colorimetric registration under conditions of excitation of SPR in silver films in chromatic mode // 9th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies”, September 20–24, 2021, Odesa, Ukraine, P. 103.

[21]. Resonant Technologies GmbH. <http://www.res-tec.de> (accessed 30. 06. 2023)

[22]. H. U. Yang, J. D’Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, M. B. Raschke. Optical dielectric function of silver // *Phys. Rev.*, B91, p. 235137 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137>

[23]. A. N. Fedchenko, O. A. Vahula, O. L. Kukla, A. B. Drapailo, S. G. Charchenko,

S. G. Vishnevskiy, L. M. Matvienko. Use of Composite Calixarene Films for Optoelectronic Colorimetric Gas Detection // *Optoelectronics and semiconductor technology*, Kyiv, Naukova Dumka, 48, pp. 60–68 (2013) [http://nbuv.gov.ua/UJRN/ont\\_2013\\_48\\_5](http://nbuv.gov.ua/UJRN/ont_2013_48_5)

[24]. V. Y. Chorushenko, O. A. Vahula, K. V. Kostukevych, O. L. Kukla, I. O. Samoylova, R. V. Christosenko. Colorimetric detector for analysis of components of gas and liquid mixtures, Ukrainian patent UA No. 84899, published 10. 12. 2008, Bul. 23. <https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=126776>

[25]. O. L. Kukla, O. M. Fedchenko, O. A. Vahula, L. M. Matvienko, A. B. Drapailo, S. G. Harchenko, S. G. Vishnevskiy. Optoelectronic colorimetric gas detector based on array of composite calixarene films // *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.*, 10(4), pp. 28–39 (2013) <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2013.4.110645>

Стаття надійшла до редакції 18.07.2023 р.

UDC535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

## GAS SENSOR BASED ON THE SPECTRAL SPR EFFECT WITH COLORIMETRIC REGISTRATION OF RESPONSES

*O. N. Fedchenko, O. V. Riabchenko, O. L. Kukla, Yu. M. Shirshov*

V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine  
45 Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, alex.le.kukla@gmail.com

### Summary

The work is devoted to the development and research of a new variant of the optoelectronic sensor for the detection of gas molecules based on the effect of spectral surface plasmon resonance (SPR) in the chromatic mode with colorimetric registration of responses. Preliminary modeling of the optical characteristics of reflection under conditions of excitation of plasmon-polariton resonance from a white light source showed that just thin silver films (with thickness of 40–45 nm) allow to realize a full-fledged SPR effect in the entire visible range from 450 to 700 nm. Such a silver film on the base face of a prism in the Kretschmann geometry was used as an optical sensitive element. The values of the R, G, B color components of the light reflected from the film were used as responses. To measure the optical response, a colorimetric method of recording the spectra of reflected light using a color web camera is used. A feature of the sensor’s optical scheme is the formation of an output beam of light that

diverges within 5–6 degrees to illuminate the prism. Due to this, in the silver film, the implementation of SPR was achieved simultaneously in the entire visible range, with a spatial distribution (by the angle of light incidence) of local places of plasmon generation with different wavelengths, which in turn made it possible to obtain the full output spectrum of plasmon-reflected light and further choose from spectrum sections with maximum signals of RGB responses.

A laboratory prototype of the SPR-RGB sensor device was created, and the effectiveness of the proposed method was evaluated on the example of vapor detection of a number of organic analytes. In order to increase the sensitivity and selectivity of gas detection, a method of multiparametric processing of the differential responses of the spectral components  $\Delta R$ - $\Delta G$ ,  $\Delta G$ - $\Delta B$ ,  $\Delta R$ - $\Delta B$  on the boundaries of the available color bands of reflected light, where the maximum sensitivity of registration of gas molecules is achieved, is proposed. It is shown that the spectral dependence of reflectance when implementing SPR in Kretschman geometry with RGB video registration can be successfully used to estimate and control the content of volatile molecules in a gas sample, which opens up the possibility of creating portable SPR-RGB detectors without the use of moving mechanical units and expensive spectrometric equipment.

**Keywords:** spectral SPR, chromatic mode, optical gas sensor, silver film, colorimetric registration, R, G, B components

УДК 535.41; 539.411

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288158>

## ГАЗОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ СПЕКТРАЛЬНОГО ЕФЕКТУ ППР З КОЛОРИМЕТРИЧНОЮ РЕЄСТРАЦІЄЮ ВІДГУКІВ

*О. М. Федченко, О. В. Рябченко, О. Л. Кукла, Ю. М. Ширшов*

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України  
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, alex.le.kukla@gmail.com

### Реферат

Робота присвячена розробці та дослідженню нового варіанту оптоелектронного сенсора для детектування газових молекул на основі ефекту спектрального поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у хроматичному режимі з колориметричною реєстрацією відгуків. Попередньо проведене моделювання оптичних характеристик відбиття в умовах збудження плазмон-поляритонного резонансу від джерела білого світла показало, що саме тонкі срібні плівки (товщиною 40–45 нм) дозволяють реалізувати повноцінний ППР-ефект у всьому видимому спектральному діапазоні від 450 до 700 нм. Як оптичний чутливий елемент використовувалась така срібна плівка на базовій грані призми у геометрії Кречмана. Відгуками виступали значення колірних R, G, B- компонент відбитого від плівки світла. Для вимірювання оптичного відгуку застосовано колориметричний спосіб реєстрації спектрів відбитого світла за допомогою кольорової веб-камери. Особливістю оптичної схеми сенсора є формування вихідного пучка світла, що розходить в межах 5–6 градусів для освітлення призми. За рахунок цього у плівці срібла досягалася реалізація ППР одночасно у всьому видимому діапазоні, з просторовим розподілом (за кутом падіння світла) локальних місць генерації плазмонів з різними довжинами хвиль, що в свою чергу дозволяло отримати повний вихідний спектр плазмон-відбитого світла й надалі вибрати з нього ділянки спектру з максимальними сигналами RGB-відгуків.

Створено лабораторний прототип сенсорного ППР-RGB пристрою, та проведено оцінку ефективності запропонованого методу на прикладі детектування парів ряду органічних аналітів. З метою збільшення чутливості та селективності детектування газів запропоновано спосіб мультипараметричної обробки різницевих відгуків спектральних компонент  $\Delta R-\Delta G$ ,  $\Delta G-\Delta B$ ,  $\Delta R-\Delta B$  на межах наявних кольорних смуг відбитого світла, де досягається максимальна чутливість реєстрації газових молекул. Показано, що спектральну залежність відбиття при реалізації ППР у геометрії Кретчмана з RGB-відеореєстрацією можна успішно використовувати для оцінки та контролю вмісту летючих молекул у пробі газу, що відкриває можливість для створення портативних ППР-RGB детекторів без використання рухомих механічних вузлів та коштовного спектрометричного обладнання.

**Ключові слова:** спектральний ППР, хроматичний режим, оптичний сенсор газу, срібна плівка, колориметрична реєстрація, R, G, B компоненти