РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 697 477** (13) **C1**

(51) МПК
G01N 21/552 (2014.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 21/552 (2019.02)

(21)(22) Заявка: **2018141819, 28.11.2018**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.11.2018

Дата регистрации:
14.08.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **28.11.2018**

(45) Опубликовано: **14.08.2019** Бюл. № **23**

Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):
Бурханов Геннадий Сергеевич (RU),
Дементьев Владимир Аркадьевич (RU),
Лаченков Сергей Анатольевич (RU),
Валянский Сергей Иванович (RU),
Кононов Михаил Анатольевич (RU),
Виноградов Сергей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2510014 C1, 20.03.2014. ВИНОГРАДОВ С.В. и др. "Влияние оптической сенсибилизации на поверхностный плазмонный резонанс", Квантовая электроника, 33, N8 (2003). US 2016377542 A1, 29.12.2016. US 2010087723 A1, 08.04.2010.**

(54) Способ регистрации следовых количеств веществ в газовой среде

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптике и аналитической технике и может быть применено для определения наличия следовых количеств летучих веществ. Способ регистрации следовых количеств веществ в газовой среде, вызывающих поверхностную оптическую сенсибилизацию галоидного серебра под действием света в трехслойной тонкой пленочной структуре, содержащий зеркальный серебряный слой, защитный слой и слой из галогенида серебра, по изменению формы кривой коэффициента отражения падающего излучения от угла падения, отличающийся тем, что одновременно с засветкой молекул светом с частотой излучения, совпадающей с линией поглощения и вызывающей поверхностную оптическую сенсибилизацию, включается постоянное электрическое поле, параллельное плоскости пленок. Технический результат заключается в повышении чувствительности регистрации следовых количеств веществ в газовой среде.

RU 2697477 C1

RU 2697477 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 697 477** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 21/552 (2014.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
G01N 21/552 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018141819, 28.11.2018**

(24) Effective date for property rights:
28.11.2018

Registration date:
14.08.2019

Priority:
(22) Date of filing: **28.11.2018**

(45) Date of publication: **14.08.2019** Bull. № **23**

Mail address:
119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):
Burkhanov Gennadij Sergeevich (RU),
Dementev Vladimir Arkadevich (RU),
Lachenkov Sergej Anatolevich (RU),
Valyanskij Sergej Ivanovich (RU),
Kononov Mikhail Anatolevich (RU),
Vinogradov Sergej Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) METHOD OF DETECTING TRACE AMOUNTS OF SUBSTANCES IN A GASEOUS MEDIUM

(57) Abstract:

FIELD: optics.

SUBSTANCE: invention relates to optics and analytical equipment and can be used to determine presence of trace amounts of volatile substances. Method of detecting trace amounts of substances in a gaseous medium which cause surface optical sensitization of halogen silver under the action of light in a three-layer thin film structure, having a mirror silver layer, a protective layer and a silver halogenide layer, by changing the shape of the curve of the reflection coefficient of the incident radiation from the angle of incidence, it differs from known designs in that, simultaneously with illumination of molecules with light with radiation frequency coinciding with absorption line and causing surface optical sensitization, a constant electric field parallel to the film plane is switched on.

EFFECT: high sensitivity of detecting trace amounts of substances in a gaseous medium.

1 cl

RU 2697477 C1

RU 2697477 C1

Изобретение относится к оптике и аналитической технике и может быть применено для определения наличия следовых количеств летучих веществ.

Известен способ определения следовых количеств летучих веществ, вызывающих поверхностную оптическую сенсибилизацию галоидного серебра под действием света в трехслойной тонкой пленочной структуре Ag-Al_2O_3-AgI по изменению формы кривой коэффициента отражения падающего излучения от угла падения [С.В. Виноградов, М.А. Кононов, В.В. Савранский, С.И. Валянский, М.Ф. Урбайтис. Влияние оптической сенсибилизации на поверхностный плазмонный резонанс. Квантовая электроника, 33, №8 (2003), с. 711-713]. В этом способе берется прямоугольная призма, на гипотенузной грани которой размещена трехслойная тонкопленочная структура Ag-Al_2O_3-AgI, определяется диэлектрическая постоянная внешней пленки (AgI) методом нарушенного полного внутреннего отражения по схеме Кречмана. Затем грань призмы (сенсор) с тонкопленочной структурой вводится в контакт с тестируемым воздухом, где происходит адсорбция целевого вещества, и облучают ее светом с длиной волны возбуждения адсорбированных молекул, что вызывает их поверхностную оптическую сенсибилизацию. В результате на поверхности нанокристаллов пленки AgI образуются кластеры металлического серебра размером порядка 50×50 нм - формируются центры скрытого изображения, - которые вызывают изменение диэлектрической постоянной внешней пленки, что приводит к изменению резонансного угла поверхностного плозмонного резонанса, т.е. изменяется форма кривой коэффициента отражения падающего излучения от угла падения.

Недостатком метода является его низкая чувствительность для определения следовых количеств веществ, так как размер кластеров металлического серебра незначителен для четкой регистрации изменений резонансного угла поверхностного плозмонного резонанса.

Наиболее близким способом является способ определения малых концентраций молекул летучих веществ в газовой среде [Патент RU 2510014]. В этом способе также для трехслойной тонкопленочной структуры Ag-Al_2O_3-AgI, сформированной на грани призмы, диэлектрическая постоянная внешней пленки (AgI) определяется методом нарушенного полного внутреннего отражения по схеме Кречмана, для чего определяются параметры поверхностного плазмонного резонанса: резонансный угол для какой-либо длины волны либо резонансная длина волны при каком-либо угле. Затем тонкопленочную структуру вводят в контакт с тестируемым воздухом, где происходит адсорбция целевого вещества, и также облучают ее светом с длиной волны возбуждения адсорбированных молекул. В результате на поверхности пленки AgI формируются центры скрытого изображения, которые подвергаются фотографическому проявлению, так как процессы, происходящие в нанокристаллах йодистого серебра, аналогичны процессам, происходящим в нанокристаллах фотографических эмульсий. В способе осуществляется практически полное восстановление металлического серебра в центрах скрытого изображения с помощью фотографического проявления, что должно обеспечить значительный отклик поверхностного плазмонного резонанса. И это должно увеличить на несколько порядков чувствительность способа. И из теоретических расчетов, приведенных в патенте, следует какая чувствительность может быть достигнута.

Недостатком способа является трудность интерпретации полученных измерений, так как в процессе проявления на поверхности пленки AgI помимо разложения этих молекул и выделение на поверхности пленок металлического серебра на этой

поверхности будут адсорбироваться молекулы проявителя. Причем они будут адсорбироваться в любом случае, будет ли скрытое изображения за счет взаимодействия света с молекулами определяемого вещества либо этих молекул не будет на поверхности сенсора. Отмыть же пленку от проявителя, чтобы на ней не оставалось даже следовых количеств проявителя и проконтролировать это крайне сложно. То есть в любом случае произойдет изменение вида кривой отражения падающего излучения от угла падения в трехслойной тонкой пленочной структуре Ag-Al_2O_3-AgI. Кроме того, такой способ обнаружения происходит не в реальном режиме времени, а по прошествии проявки скрытого изображения.

Задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, заключается в создание способа, при котором размер образовавшихся кластеров металлического серебра достаточен для четкой регистрации изменений резонансного угла поверхностного плозмонного резонанса в тонкопленочной структуры Ag-Al_2O_3-AgI без ее фотографического появления.

Техническим результатом является повышение чувствительности регистрации следовых количеств веществ в газовой среде, происходящим в реальном режиме времени.

Технический результат достигается тем, что в способе регистрации следовых количеств веществ в газовой среде, вызывающих поверхностную оптическую сенсибилизацию галоидного серебра под действием света в трехслойной тонкой пленочной структуре, содержащий зеркальный серебряный слой, защитный слой и слой из галогенида серебра, о наличии целевых веществ судят по изменению формы кривой коэффициента отражения падающего излучения от угла падения, причем, одновременно с засветкой молекул светом с частотой излучения совпадающей с линией поглощения и вызывающей поверхностную оптическую сенсибилизацию включается постоянное электрическое поле параллельное плоскости пленок. Тестируемые молекулы должны либо прямо, либо через подобранную последовательность реакций с другими адсорбированными на поверхности нанокристаллов молекулами, передавать возбуждения нанокристаллам галогенида серебра.

Для реализации способа необходим сенсор, содержащий тонкопленочную структуру: зеркальный серебряный слой, защитный, например, из оксида алюминия, и слой из галогенида серебра, например, иодида. Толщина слоев должна быть пригодна для исследования процессов поверхностного плазмонного резонанса. Затем в газовой среде не содержащей целевое вещество определяется диэлектрическая постоянная внешней пленки (AgI) методом нарушенного полного внутреннего отражения по схеме Кречмана, для чего определяются параметры поверхностного плазмонного резонанса, т.е. резонансный угол для какой-либо длины волны либо резонансная длина волны при каком- либо угле. Готовый сенсор с измеренным резонансным углом вводится в контакт с тестируемым газом. Одновременно включается свет с длиной волны, которая возбуждает молекулы целевого вещества и включается постоянное электрическое поле параллельное плоскости пленок. Постоянное электрическое поле концентрирует атомы серебра. Напряженность электрического поля должна быть порядка 1000 В/М. При меньшей напряженности процесс концентрации замедляется и может остаться незавершенным, при большей может произойти разрушение пленки галогенида серебра. Концентрация атомов серебра меняет диэлектрическую проницаемость пленки галогенида, что приводит к смещению резонансного угла и изменению вида кривой коэффициента отражения, по которым фиксируются наличие в газе тестируемые молекулы вещества.

На поверхности пленки после засветки кристаллов галогенида серебра в

электрическом поле, частицы серебра выделяются в основном в той части кристалла, куда перемещаются фотоэлектроны в электрическом поле. С противоположной стороны кристалла, т.е. по направлению электрического поля должны быть следы дырок (атомов йода). Но, атомы йода быстро испаряется с поверхности, а серебро концентрируется на той части кристаллитов, которая противоположна направлению поля. Причем тестируемые молекулы играют роль катализаторов по созданию электронов. Поэтому нахождение хотя бы одной молекулы тестируемого вещества на нанокристале галогенида серебра способствует генерации серебра.

Подобные эксперименты по разделению галогенидов серебра на ионы серебра и ионы галогенида в электрическом поле описано в работе [Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса, М.; Эдиториал УРСС, 2000. 288 с. 35-36].

Оценки чувствительности можно провести, базируясь на основных положениях молекулярно-кинетической теории.

Положим, имеется сенсор Ag-Al_2O_3-AgI. Необходимо определить наличие в воздухе молекул красителя Арсеназо III. Оптическую сенсибилизацию этого красителя вызывает его облучение светом с длиной волны 543,5 нм.

Мощность излучения He-Ne лазера с длиной волны 543,5 нм составляет P~5 мВт/см^2, тогда количество фотонов будет $N=P\lambda/ch=5\times10^{16}$ фотонов/см^{2}с, где λ - длина волны излучения лазера, c - скорость света, h - постоянная планка.

Характерный размер площади нанокристалла AgI равен 104 нм^2. На 1 см^2 будет 1010 нанокристаллов. То есть на каждый нанокристал приходится 5×10^6 фотонов/с. Коэффициент диффузии молекул в воздухе D=7,7 10^{-1} см/с. Средняя скорость молекул Арсеназо III V=(kT/m)1/2=20 м/с, где k - постоянная Больцмана, T - температура окружающей среды в Кельвинах, m - масса молекулы Арсеназо III. Если на нанокристалле есть хоть одна молекула красителя, то по нашему методу будет происходить генерация электронов и тем самым атомов серебра, то есть одна молекула красителя может сгенерировать до 100 атомов серебра и более (их количество зависит от времени экспозиции). Кроме того увеличивая время экспозиции увеличивается число молекул красителя адсорбирующихся на нанокристала. При экспозиции в 600 секунд дает возможность обнаруживать концентрацию 5×10^5 частиц/см^2.

Таким образом, предложенный способ измерения малых концентраций летучих веществ на основе поверхностного плазмонного резонанса с применением йодида серебра позволяет значительно (на несколько порядков) повысить чувствительность сенсора к находящимся в воздухе фотосенсибилизирующим йодид серебра веществам с помощью метода одновременного экспонирования поверхности излучением нужной частоты (которая зависит от оптических свойств материала) и наложения электрического поля на эту поверхность параллельно ей.

(57) Формула изобретения

Способ регистрации следовых количеств веществ в газовой среде, вызывающих поверхностную оптическую сенсибилизацию галоидного серебра под действием света в трехслойной тонкой пленочной структуре, содержащий зеркальный серебряный слой, защитный слой и слой из галогенида серебра, по изменению формы кривой коэффициента отражения падающего излучения от угла падения, отличающийся тем, что одновременно с засветкой молекул светом с частотой излучения, совпадающей с линией поглощения и вызывающей поверхностную оптическую сенсибилизацию, включается постоянное

электрическое поле, параллельное плоскости пленок.