

بررسی پارامترهای حسگر تشدید پلاسمون سطحی برای آشکار سازی گاز آمونیاک

سارا غنی زاده تبریزی^{۱*}، حمید نقش آرا^۲

۱- دانشجوی دکتری، رشته فیزیک ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۲- استادیار گروه فیزیک ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

*Ghanizadeh_tarbiatmoalem@yahoo.com

ارسال: مرداد ماه ۱۴۰۲ پذیرش: مرداد ماه ۱۴۰۲

چکیده

امروزه حسگرهای تشدید پلاسمون سطحی (SPR)، به دلیل کاربردهای فراوانی که در زمینه های مختلف دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. حسگر جدید SPR بر پایه لایه اکسید روی (ZnO) و باریوم تیتاتیت (BaTiO₃) به منظور تشخیص گاز آمونیاک (NH₃) طراحی شده است. طلا به عنوان ماده پلاسمونیک استفاده شده و ضخامت های طلا و لایه های اکسید فلزی برای بدست آوردن پارامترهای عملکرد مناسب، بهینه سازی شده است. پاسخ حسگر بر اساس حداقل بازتاب، حساسیت، دقت تشخیص و پارامتر کیفیت بررسی شده است. استفاده از لایه های اکسید روی و باریوم تیتاتیت منجر به افزایش پارامتر کیفیت و بهبود دقت تشخیص در حسگر مبتنی بر طلا شده است. ساختار حسگر پیشنهادی می تواند کاربردهای عملی در سنجش گازهای سمی داشته باشد.

کلمات کلیدی: تشدید پلاسمون سطحی، حسگر گازی، دقت تشخیص، پارامتر کیفیت.

۱- مقدمه

در دهه های اخیر، تکنیک های مختلف نوری مانند بیضی سنجی^۱، طیف سنجی^۲، تداخل سنجی^۳ و تشدید پلاسمون سطحی^۴ برای تشخیص نمونه های شیمیایی و زیستی استفاده می شود [۱-۳]. حسگرهای مبتنی بر SPR با قابلیت بالا در سنجش بلادرنگ و بدون برچسب به طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است [۴]. هدف اصلی در این مقاله، شناسایی گاز مضر آمونیاک است که می تواند توسط وسایل نقلیه و کودهای حیوانی تولید شود [۵]. حسگر SPR بر پایه اکسید قلع (SnO₂) برای گاز آمونیاک توسط گوپتا و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفته است [۶]. اخیراً گالوت و همکاران، رابط اکسید قلع/ پلی پیرول^۵ را به عنوان یک لایه حساس به گاز آمونیاک برای SPR ارائه کردند. آنها، پاسخ حسگر را برای غلظت گاز آمونیاک از 0~200 ppm با بهینه سازی ضخامت لایه های نازک اکسید قلع و پلی پیرول بررسی کرده اند [۷]. مولکول های گاز با غلظت های مختلف، با لایه حساس به گاز برهمکنش خواهند داشت که منجر به تغییر در ضریب شکست لایه می شود.

¹ Ellipsometry

² Spectroscopy

³ Interferometry

⁴ Surface Plasmon Resonance (SPR)

⁵ Polypyrrole (PPy)

حسگرهای مبتنی بر پلاسمونهای سطحی^۱ به طور گسترده ای در زمینه های مختلف از جمله سنجش زیستی [۸-۹]، تشخیص اسید نوکلئیک [۱۰]، ایمنی مواد غذایی [۱۱]، سنجش شیمیایی [۱۲-۱۳]، پایش محیطی [۱۴] و کشف دارو [۱۵] استفاده می شوند. این حسگرها که می توانند توسط نوسانات چگالی بار الکترون آزاد معرفی شوند، در سطح مشترک فلز-دی الکتریک توسط یک پرتو نور تابشی برانگیخته می شوند. وقتی که بردارهای موج فرودی و موج SPS برابر می شوند، شرط تشدید فراهم شده و منجر به افت در منحنی بازتاب می گردد. حسگر بر اساس تغییرات ضریب شکست کار می کند، که در آن یک تغییر کوچک در ضریب شکست آنالیت، منجر به تغییر در زاویه رزونانس یا طول موج می شود. در حسگر SPR مبتنی بر منشور معمولی (پیکربندی کریشمان^۲)، یک لایه فلزی که معمولاً نقره یا طلا است به کار می رود. در حالی که نقره منحنی های SPR تیزتری را ارائه می دهد، اما پایداری شیمیایی ضعیفی را داراست. بنابراین برای محافظت در برابر اکسید شدن باید از لایه های اضافی روی لایه نازک نقره استفاده شود. از طرف دیگر طلا عملکرد نوری مطلوب، پایداری شیمیایی بهتر و مقاومت خوبی در برابر خوردگی و اکسیداسیون دارد [۱۶-۱۷]. محققان همیشه به دنبال راه های مختلفی به منظور بهبود عملکرد حسگر به عنوان هدف نهایی هستند.

اخیرا حسگرهای SPR با ساختارهای مختلف، برای افزایش عملکرد حسگرها بررسی شده است. بسته به کاربرد حسگر SPR و نوع آنالیت، ترکیبات مختلفی از دی الکتریک و فلزات را می توان به عنوان ساختار حسگر SPR در نظر گرفت. نانو مواد دو بعدی مانند گرافن، فسفرن و دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه^۳ مانند WS_2 ، MoS_2 و WSe_2 به دلیل ویژگی های نوری برجسته در تنظیمات حسگر SPR استفاده می شوند. علاوه بر این، سنجش گاز به دلیل حفاظت از محیط زیست و جان انسان در برابر نشت گازهای مضر و کشنده نقش مهمی دارد. در مقایسه با همه روش های نوری، حسگرهای SPR مزایای بسیاری از جمله سنجش در دمای اتاق، گزینش پذیری خوب، محدودیت ها در تشخیص با مقدار کم و ساخت آسان نمونه ها را فراهم می کنند. در بیشتر حسگرهای گازی مبتنی بر SPR، برای دستیابی به پاسخ های مناسب، یک لایه نازک حساس به گاز در بالای آن قرار می گیرد [۱۸-۱۹]. هدف اصلی در این مقاله، بررسی پارامترهای حسگر تشدید پلاسمون سطحی برای آشکار سازی گاز مضر آمونیاک (NH_3) است. برای این منظور، در طراحی ساختار حسگر پیشنهادی SPR از پیکربندی ترکیبی لایه های نازک SnO_2/PPy به عنوان لایه حساس به گاز برای تشخیص گاز آمونیاک استفاده شده است. طلا به عنوان فلز پلاسمونیک به کار رفته است. علاوه بر این اثر اکسیدهای فلزی، اکسید روی و باریم تیتانات بر بهبود عملکرد حسگر مورد بررسی قرار گرفته است.

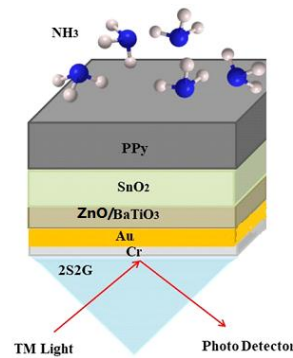
۲- طراحی، مکانیزم سنجش و مدل نظری

پدیده تشدید پلاسمون سطحی زمانی رخ می دهد که نوسانات جمعی الکترون ها (پلاسمون های سطحی) در سطح مشترک بین فلز و دی الکتریک توسط نور ورودی قطبیده TM برانگیخته شوند. در شرایط تشدید، انرژی فوتون های نور به پلاسمون های سطحی منتقل می شود که منجر به کاهش بازتاب نور خواهد شد. زاویه فرودی که در آن کمینه در منحنی بازتاب رخ می دهد، به عنوان زاویه تشدید SPR شناخته می شود. ضریب شکست موثر آنالیت، بر شرایط تشدید تأثیر می گذارد و تغییر آن باعث تغییر در زاویه تشدید می شود. ساختار حسگر SPR پیشنهادی، در شکل (۱) به صورت شماتیک نشان داده شده است:

¹ Surface Plasmon's (SPs)

² Kretschmann configuration

³ Transition Metal Dichalcogenides (TMDCs)



شکل ۱- ساختار حسگر SPR پیشنهادی برای تشخیص NH_3 بر اساس لایه‌های PPy و SnO_2 ، $BaTiO_3$ ، ZnO

ساختار اصلی حسگر از لایه نازک طلا تشکیل شده است که بر روی یک لایه کروم قرار گرفته است که به عنوان ماده چسبنده بین منشور و لایه نازک فلزی استفاده می شود. لیزر He-Ne قطبی شده $TM (633\text{ nm})$ به عنوان منبع تحریک پلاسمونهای سطحی در نظر گرفته می شود. ضریب شکست وابسته به طول موج طلا را می توان با مدل درود لورنتس به صورت $n_{Au} = 0.181 + 3.068i$ محاسبه کرد [۲۰]. ضریب شکست لایه کروم $n_{Cr} = 3.135 + 3.310i$ است. منشور $2S2G$ با ضریب شکست 2.358 ، در نظر گرفته شده است [۲۱]. لایه‌هایی از ZnO و $BaTiO_3$ روی سطح لایه نازک فلزی پوشانده شده است که عملکرد حسگری را افزایش می دهد. لایه حسگر از SnO_2 با ضخامت 100 nm و PPy با ضخامت 300 nm تشکیل شده است. ضریب شکست موثر سطح مشترک $SnO_2 + PPy$ بعد از جذب مولکول های گاز آمونیاک با غلظت های مختلف، از نتایج تجربی داده‌هایی که اخیراً منتشر شده، استخراج شده است [۷].

ضرایب شکست مربوط به دو غلظت $0 \sim 10\text{ ppm}$ گاز آمونیاک به ترتیب 1.86683 و 1.91236 می باشد. به منظور بررسی پاسخ حسگر بر اساس منحنی SPR از روش ماتریس انتقال^۱ برای سیستم N لایه‌ای استفاده شده است.

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ H_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{N-1} \\ H_{N-1} \end{bmatrix} \quad (1)$$

ماتریس انتقال (M) برای ساختار N لایه‌ای را می توان به صورت زیر ارائه کرد:

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \prod_{n=2}^{N-1} M_n \quad (2)$$

که در آن $M_n = \begin{bmatrix} \cos\beta_n & -i\sin\beta_n/q_n \\ -iq_n\sin\beta_n & \cos\beta_n \end{bmatrix}$ است.

ضرایب q_n و β_n ، ضرایبی وابسته به ضخامت و ضریب شکست لایه های موجود هستند و به صورت زیر تعریف می شوند:

$$q_n = \frac{\sqrt{\epsilon_n - n_1^2 \sin^2 \theta}}{\epsilon_n} \quad (3)$$

$$\beta_n = t_n k_0 \sqrt{\epsilon_n - n_1^2 \sin^2 \theta} \quad (4)$$

در این معادلات، t_n ، ϵ_n و n_n به ترتیب ضخامت، ثابت دی الکتریک و ضریب شکست هر یک از لایه ها، θ زاویه فرودی و k_0 عدد موج فضای آزاد را نشان می دهند. شدت نور بازتابی (R) برای حسگر N لایه‌ای از رابطه زیر بدست می آید [۲۲]:

$$R = \left| \frac{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)} \right|^2 \quad (5)$$

مهمترین پارامترهای شناخته شده برای ارزیابی عملکرد حسگر SPR حساسیت، دقت تشخیص و پارامتر کیفیت هستند [۲۳]. حساسیت (S) از نسبت تغییرات زاویه رزونانس بر تغییرات ضریب شکست آنالیت تعریف می شود:

¹ Transfer Matrix Method (TMM)

$$S = \frac{\delta\theta_{SPR}}{\delta n} \left(\frac{\circ}{RIU} \right) \quad (۶)$$

دقت تشخیص (DA)، از نسبت تغییرات زاویه رزونانس بر نیم پهنا در نصف کمینه ($FWHM$) بدست می آید:

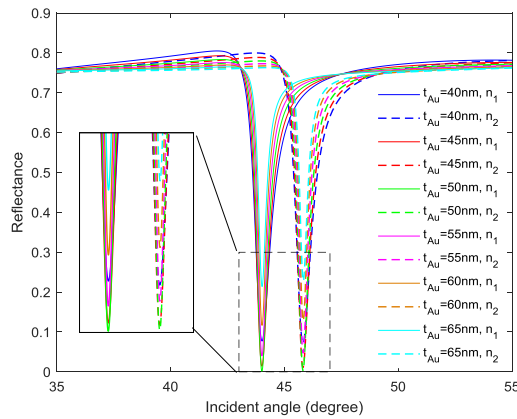
$$DA = \frac{\delta\theta_{SPR}}{FWHM} \quad (۷)$$

پارامتر کیفیت (Q) نیز به صورت زیر تعریف می شود:

$$Q = \frac{S}{FWHM} (RIU^{-1}) \quad (۸)$$

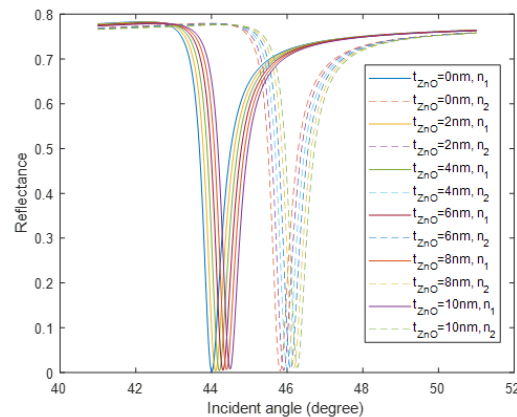
۳- نتایج و بحث

در مرحله اول، بهینه سازی ضخامت فلز پلاسمونیک انجام می شود. با در نظر گرفتن منشور 2S2G، لایه ای به ضخامت 1nm کروم، آنالیت های هوا و 10 ppm گاز NH₃، پاسخ حسگر برای ضخامت های مختلف طلا بررسی شده است. شکل (۲) اثر ضخامت طلا را بر روی منحنی های SPR نشان می دهد. حداقل مقدار بازتاب مربوط به ضخامت t_{Au} = 50 nm است که به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته می شود. به منظور بهبود عملکرد حسگر NH₃، اکسیدهای فلزی ZnO و BaTiO₃ با ضخامت های مختلف روی لایه نازک فلزی اعمال می شوند.

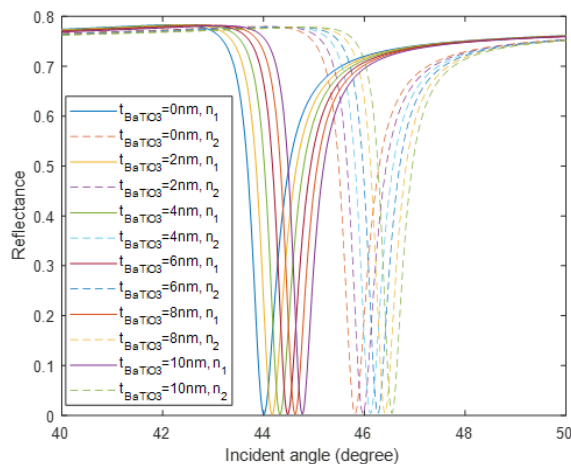


شکل ۲- تغییرات منحنی SPR برای ضخامت های مختلف طلا در حسگر گاز آمونیاک

تغییرات منحنی حسگر SPR به ازای ضخامت های مختلف لایه های ZnO و BaTiO₃ در شکل های (۳) و (۴) نشان داده شده است:



شکل ۳- تغییرات منحنی SPR حسگر پیشنهادی با مقادیر مختلف ZnO



شکل ۴ - تغییرات منحنی SPR حسگر پیشنهادی با مقادیر مختلف $BaTiO_3$

استفاده از این لایه ها بر پاسخ حسگر SPR از نظر پارامترهای R_{min} ، S ، $FWHM$ ، DA و Q تاثیر می گذارد که در جدول (۱) خلاصه شده است:

جدول ۱- تاثیر استفاده از ZnO و $BaTiO_3$ با ضخامت های مختلف بر پاسخ حسگر SPR مبتنی بر طلا، برای تشخیص 10 ppm از گاز NH_3

حسگر SPR بر پایه طلا	R_{min}	$S \left(\frac{^\circ}{RIU} \right)$	$FWHM (^\circ)$	DA	$Q (RIU^{-1})$
ZnO=0nm	0.0019	39.75	0.5918	3.0585	67.1747
ZnO=2nm	0.0028	39.53	0.5897	3.0524	67.0415
ZnO=4nm	0.0039	39.31	0.5874	3.0473	66.9301
ZnO=6nm	0.0051	39.31	0.5850	3.0598	67.2047
ZnO=8nm	0.0063	39.09	0.5824	3.0563	67.1276
ZnO=10nm	0.0077	39.09	0.5796	3.0711	67.4519
$BaTiO_3=0nm$	0.0019	39.75	0.5942	3.0461	66.9034
$BaTiO_3=2nm$	0.0020	39.53	0.5769	3.1201	68.5290
$BaTiO_3=4nm$	0.0022	39.31	0.5597	3.1981	70.2425
$BaTiO_3=6nm$	0.0022	39.31	0.5427	3.2983	72.4429
$BaTiO_3=8nm$	0.0025	39.09	0.5262	3.3827	74.2970
$BaTiO_3=10nm$	0.0025	39.09	0.5100	3.4902	76.6571

همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود افزایش ضخامت لایه ZnO باعث کاهش حساسیت می شود ولی از طرف دیگر $FWHM$ کاهش پیدا کرده که این باعث شده پارامتر Q زیاد شود. در مورد لایه $BaTiO_3$ نیز همین موارد اتفاق می افتد.

۴- نتیجه گیری کلی

در این مقاله یک پیکربندی جدید از حسگر تشدید پلاسمون سطحی (SPR)، برای تشخیص گاز سمی آمونیاک (NH_3) پیشنهاد شد. در طراحی ساختار حسگر پیشنهادی، از طلا به عنوان ماده پلاسمونیک و از ترکیب لایه های نازک $PPy+SnO_2$ به عنوان لایه حساس به گاز استفاده شد. همچنین، دو لایه اکسید فلزی ZnO و $BaTiO_3$ بر روی لایه نازک طلا برای افزایش عملکرد حسگر اعمال گردید و اثر آنها بر بهبود عملکرد حسگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اعمال 10 nm لایه $BaTiO_3$ باعث افزایش ۱۴ درصدی پارامتر کیفیت و دقت تشخیص می شود، ولی بر مقدار حساسیت تاثیر چندانی نمی گذارد. ساختار حسگر پیشنهاد شده، پارامترهای عملکرد مناسبی را برای گاز NH_3 در غلظت های $1 \sim 200 \text{ ppm}$ فراهم می کند که می تواند کاربردهای بالقوه ای در سنسجش گازهای سمی داشته باشد.

۵- مراجع

1. Wang, G., H. Arwin, and R. Jansson, An optical gas sensor based on ellipsometric readout. *IEEE Sensors Journal*, 2003. 3(6): p. 739-743.
2. Jin, W., et al., Recent advances in spectroscopic gas sensing with micro/nano-structured optical fibers. *Photonic Sensors*, 2021. 11(2): p. 141-157.
3. Fabricius, N., G. Gauglitz, and J. Ingenhoff, A gas sensor based on an integrated optical Mach-Zehnder interferometer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1992. 7(1-3): p. 672-676.
4. Meshginqalam, B. and J. Barvestani, Performance Enhancement of SPR Biosensor Based on Phosphorene and Transition Metal Dichalcogenides for Sensing DNA Hybridization. *IEEE Sensors Journal*, 2018. 18(18): p. 7537-7543.
5. Bielecki, Z., et al., Ammonia gas sensors: Comparison of solid-state and optical methods. *Applied Sciences*, 2020. 10(15): p. 5111.
6. Paliwal, A., et al., Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of tin oxide (SnO₂) films to NH₃ gas. *Journal of Applied Physics*, 2016. 119(16).
7. Gahlot, A.P.S., A. Paliwal, and A. Kapoor, Exploitation of SnO₂/Polypyrrole Interface for Detection of Ammonia Vapors Using Conductometric and Optical Techniques: A Theoretical and Experimental Analysis. *Sensors*, 2022. 22(19): p. 7252.
8. Nguyen, H.H., et al., Surface Plasmon Resonance: A Versatile Technique for Biosensor. *Applications. Sensors*, 2015. 15(5): p. 10481-10510.
9. Shabani, A. and M. Tabrizian, Design of a universal biointerface for sensitive, selective, and multiplex detection of biomarkers using surface plasmon resonance imaging. *Analyst*, 2013. 138(20): p. 6052-6062.
10. D'Agata, R. and G. Spoto, Surface plasmon resonance imaging for nucleic acid detection. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013. 405(2): p. 573-584.
11. Piliarik, M., L. Párová, and J. Homola, High-throughput SPR sensor for food safety. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009. 24(5): p. 1399-1404.
12. Homola, J., *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. 2006: Springer Berlin Heidelberg.
13. Baschir, L., et al. Surface plasmon resonance chemical sensors based on amorphous chalcogenide waveguides. in *Macromolecular Symposia*. 2020. Wiley Online Library.
14. Mauriz, E., et al., Multi-analyte SPR immunoassays for environmental biosensing of pesticides. *Anal Bioanal Chem*, 2007. 387(4): p. 1449-58.
15. Fang, Y., Ligand-receptor interaction platforms and their applications for drug discovery. *Expert opinion on drug discovery*, 2012. 7(10): p. 969-988.
16. Maurya, J.B., et al., Performance of graphene-MoS₂ based surface plasmon resonance sensor using Silicon layer. *Optical and Quantum Electronics*, 2015. 47(11): p. 3599-3611.
17. Rahman, M.S., et al., Design and numerical analysis of highly sensitive Au-MoS₂-graphene based hybrid surface plasmon resonance biosensor. *Optics Communications*, 2017. 396: p. 36-43.
18. Meshginqalam, B., et al., Graphene embedded surface plasmon resonance based sensor prediction model. *Optical and Quantum Electronics*, 2016. 48(6): p. 1-14.
19. Meshginqalam, B. and J. Barvestani, Aluminum and phosphorene based ultrasensitive SPR biosensor. *Optical Materials*, 2018. 86: p. 119-125.
20. Han, L., et al., Comprehensive study of SPR biosensor performance based on metal ITO-graphene/TMDC hybrid multilayer. *Plasmonics*, 2019. 14(6): p. 2021-2030.
21. Kumar, A., et al., A comparative study among WS₂, MoS₂ and graphene based surface plasmon resonance (SPR) sensor. *Sensors and Actuators Reports*, 2020. 2(1): p. 100015.
22. Born, M., et al., *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 2000: Cambridge University Press
23. Hasib, M.H.H., et al., Improved transition metal dichalcogenides-based surface plasmon resonance biosensors. *Condensed Matter*, 2019. 4(2): p. 49.

Investigation of the SPR Sensor Parameters in the Detection of Ammonia Gas

Sara Ganizadeh Tabrizi^{1*}, Hamid Naghshara²

1- PHD Candidate on Physics, Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz
2-Assistant Professor on Physics, Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz

*Ghanizadeh_tarbiatmoalem@yahoo.com

Abstract

Surface plasmon resonance (SPR) sensors have attracted enormous attention due to their applications in various fields. A novel SPR-based sensor with ZnO and BaTiO₃ metal oxide layers is designed for NH₃ gas detection. Gold is used as plasmonic material. Moreover, thicknesses of gold and metal oxide layers are optimized to obtain suitable performance parameters. Sensor response is analyzed in terms of minimum reflectance, sensitivity, detection accuracy and quality parameter. Applying ZnO and BaTiO₃ layers lead to enhancement of quality parameter and detection accuracy in gold -based sensors. The recommended sensor structure can have potential applications in toxic gas sensing.

Keywords: Surface plasmon resonance, Gas sensor, Detection accuracy, Quality parameter