УДК 543.062

А.Г. БОРИСОВ, В.А. АНИСИМОВ, Т.Д. ЧИЛИКИНА, О.М. ИВАНОВА, С.А. КРУТОВЕРЦЕВ
Московский институт электронной техники

ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА АЗОТА В АТМОСФЕРЕ

Рассмотрена возможность применения тонких пленок фталоцианинатов металлов в конструкции оптических рефрактометрических сенсоров, предназначенных для определения микроколичеств сероводорода и диоксида азота в атмосфере. Показано, что использование таких пленок позволяет повысить чувствительность и селективность сенсоров. В частности, применение пленки тетра-трет-бутилфталоцианината меди толщиной 50 нм дает возможность надежно определять при комнатной температуре присутствие в воздухе 100 ppb H_2S и 1 ppb NO_2.

The opportunity of application thin films of phthalocyanines in a design of the optical sensor intended for definition of microquantities of hydrogen sulphide and of nitrogen oxide in an atmosphere is considered. It is shown, that use such films allow to increase sensitivity and selectivity of sensor controls. In particular application phthalocyanine of copper thickness of 50 nanometers enables to define reliably at room temperature presence at air 100 ppb H_2S and 1 ppb NO_2.

Рефрактометрические методы анализа, в том числе основанные на эффекте нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), и сенсоры на их основе широко используются в науке и технике для определения качественного и количественного состава жидких и газообразных сред, и в том числе для целей экологического мониторинга.* Существенным недостатком, ограничивающим применение этих методов, является низкая селективность. Повышение селективности и чувствительности может быть достигнуто использованием пленок различных веществ, оптические свойства которых зависят от качественного и количественного состава среды. Это обусловлено тем, что параметры световой волны, распространяющейся в волноводе в режиме НПВО, существенно зависят от состояния границы волновод – окружающая среда и оптических свойств тонкого внешнего приграничного слоя, например пленки со специальными свойствами. В частности, было установлено, что удается надежно разрешить спектр нанесенной пленки, начиная с толщины 5-10 нм.

Целью работы явилось исследование возможности применения пленок фталоцианинатов металлов, в частности тетра-трет-бутилфталоцианината меди, в качестве чувствительного элемента в оптических газовых сенсорах различного назначения, принцип действия которых основан на эффекте НПВО. Фталоцианинат меди был выбран потому, что имеется достаточно много информации о применении этого класса веществ как основы для резистивных газовых датчиков.*

* *Бусурин В.И.* Волоконно-оптические датчики. Физические основы, вопросы расчета и применения / В.И.Бусурин, Ю.Р.Носов. М.: Энергоатомиздат, 1990.

* Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors / R. Zhou, F. Josse, W. Gopel, Z.Z. Ozturk, O. Bekaroglu // Appl. Organometallic Chem. 1996. Vol.10.



Рис.1. Сигнал сенсора при различной относительной влажности воздуха

При нанесении пленок на поверхность волновода использовался метод Ленгмюра – Блоджетт, который позволяет получить «молекулярно-гладкие» сверхтонкие пленки калиброванной толщины. Для формирования пленок применялась стандартная установка, которая обеспечивает нанесение монослоя, измерение величины поверхностного давления в зависимости от площади на молекулу, поддержание заданной величины поверхностного давления при помощи следящей системы, движение подложки с заданной скоростью через границу раздела. В процессе нанесения слоев использовались бензольные растворы исследуемого вещества с концентрацией 1 мг/мл. Мультислои были сформированы при поверхностном давлении 1,6 Па. Скорость движения волновода при формировании пленок методом Ленгмюра – Блоджетт составляла 1 см/мин.

Данные об изменении оптических свойств пленок под воздействием компонентов окружающей среды получали фотометрированием амплитудных и спектральных характеристик прошедшего через волновод излучения. С этой целью использовался спектрофотометр «Specord M 40». Ввод и вывод излучения в волновод осуществлялся при помощи оптических кабелей, а сам волновод с нанесенной на него пленкой помещался в проточную газовую камеру. В канал сравнения спектрофотометра помещался аналогичный волновод без покрытия.

Было показано, что в присутствии паров воды интенсивность сигнала на выходе волновода уменьшается. Так как уменьшение сигнала наблюдалось во всем спектральном диапазоне, можно предположить, что оно вызвано адсорбцией молекул воды на поверхности тонкой пленки. Этот процесс должен приводить к уменьшению коэффициента отражения света от границы пленка – среда. Чтобы уменьшить влияние влажности воздуха на показания сенсора, в дальнейшем исследования проводились при относительной влажности воздуха 40-60 %, где относительный сигнал сенсора меняется не столь значительно (рис.1).

Выбор сероводорода и диоксида азота в качестве объекта исследований обусловлен важностью контроля присутствия этих газов в окружающей среде, особенно в промышленных районах.

Определение чувствительности сенсора к сероводороду и диоксиду азота проводилось на образцах с толщиной пленки тетратрет-бутилфталоцианината меди 50 нм при длине волны $\lambda = 633$ нм, что соответствует максимуму поглощения этого вещества. Для этого использовались газовые смеси, содержащие сероводород (от 100 ppb до 10 ppm, относительная влажность 42 %) и диоксид азота (от 1 до 100 ppb, 60 %). Интенсивность сигнала на выходе сенсора измерялась относительно интенсивности опорного луча. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис.2, *а* показано изменение сигнала сенсора при периодическом напуске в камеру газовой смеси, содержащей 100 ppb H_2S. Точка *A* отвечает началу напуска газовой смеси в измерительную камеру, точка *B* – началу продувки камеры чистым воздухом такой же влажности. Обращает на себя внимание хорошая обратимость сигнала, а также тот факт, что амплитуда сигнала значительно превышает уровень шума, т.е. предел обнаружения в данном случае еще не достигнут. В опыте с диоксидом азота (рис.2, *б*) амплитуда измеряемого сигнала также значительно превышает шум, что позволяет надежно регистрировать присутствие в воздухе указанного количества диоксида азота, однако время реакции сенсора значительно больше.

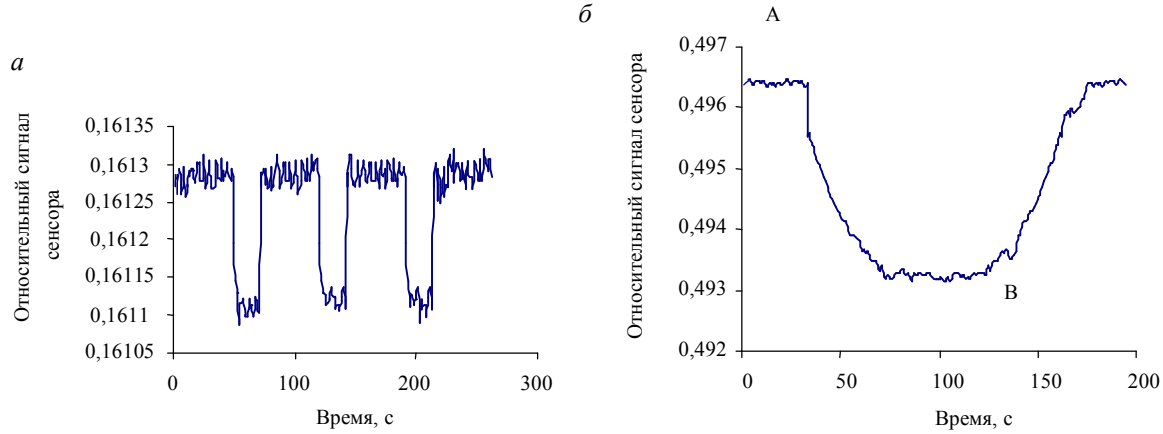


Рис.2. Изменение сигнала сенсора при периодическом напуске в камеру газовой смеси, содержащей 100 ppb H_2S (*а*) и 1 ppb NO_2 (*б*)

Таким образом, показано, что применение пленок фталоцианинатов в комбинации с волноводными рефрактометрическими датчиками позволяет повысить чувствительность последних к газовым компонентам среды и на их основе разрабатывать оптические сенсоры, работающие при комнатной температуре и чувствительные к присутствию в атмосфере незначительных количеств токсичных газов: сероводорода и диоксида азота. Использование волноводных рефрактометрических датчиков в комбинации с тонкими пленками веществ даже на первом этапе работ позволило получить образцы датчиков, чувствительность которых превышает ПДК соответствующих газов в атмосфере.