

ОПТОВОЛОКОННЫЙ ДАТЧИК NO₂

М.А.Казарян¹, kazarmishik@yahoo.com,
В.И.Красовский^{2,3}, vitaly2203@gmail.com,
И.Н.Феофанов¹, ivan@feofanov.ru, Д.М.Кричевский^{2,3},
И.Г.Лихачев², А.В.Куликовский⁴, Р.А.Захарян⁴,
В.И.Пустовой², А.В.Заседателев³

¹Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН,

²Институт Общей физики им. А.М.Прохорова РАН,

³НИЯУ "МИФИ",

⁴Тарусский филиал Института общей физики РАН,
Россия

В статье предложен метод измерения малых концентраций окиси азота с использованием оптоволоконного интерферометрического датчика. Для повышения чувствительности детектирования площадь поверхности, контактирующей с газом, увеличена путем использования нанопористого Al₂O₃ и внедрения в его поры гибридных наночастиц.

В работе продемонстрирована возможность измерения малых концентраций окиси азота с использованием оптоволоконного интерферометрического датчика. В качестве чувствительного соединения использовался 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутил фталоцианин хлоралюминия (AlPc), структурная схема которого представлена на рис.1.

Чувствительность к двуокиси азота обычно связывают с тем, что молекула NO₂ в системе присоединяется к центральному атому металла фталоцианина (рис.2). В результате происходит перенос отрицательного заряда на NO₂, что приводит к изменению электронных уровней и соответствующему появлению новой полосы в спектре поглощения [1]. Введение в систему наночастиц золота, обладающих плазмонным резонансом, приводит к увеличению чувствительности за счет того, что молекулы фталоцианина находятся в усиленном локальном поле [2].

В работах [4,5] для создания чувствительных элементов датчиков были использованы ленгмюровские пленки AlPc. Из выводов следовало, что чувствительность датчика не увеличивается при увеличении толщины пленки. Таким образом, для увеличения чувствительности необходимо увеличение площади контактирующей с газом поверхности.

NO₂ FIBER-OPTIC DETECTOR

М.А.Kazaryan¹, kazarmishik@yahoo.com,
V.I.Krasovsky^{2,3}, vitaly2203@gmail.com, I.N.Feofanov¹,
ivan@feofanov.ru, D.M.Krichevsky^{2,3},
I.G.Likhachev², A.V.Kulikovskiy⁴, R.A.Zakharyan⁴,
V.I.Pustovoi², A.V.Zasedatelev³

¹ Lebedev Physical Institute of RAS,

² Prokhorov Institute of General Physics of RAS,

³ NNRU of MEPI,

⁴ Tarussky Branch of General Physics Institute of RAS,
Russia

A method for measuring low concentrations of nitric oxide using a fiber-optic interferometric detector is suggested herein. In order to increase detection sensitivity, the surface area contacting with the gas is increased using nanoporous Al₂O₃ and introducing hybrid nanoparticles into its pores.

The possibility of measuring small concentrations of nitric oxide using a fiber-optic interferometric detector was demonstrated. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetra-tert-butyl phthalocyanine chloraluminum (AlPc) was

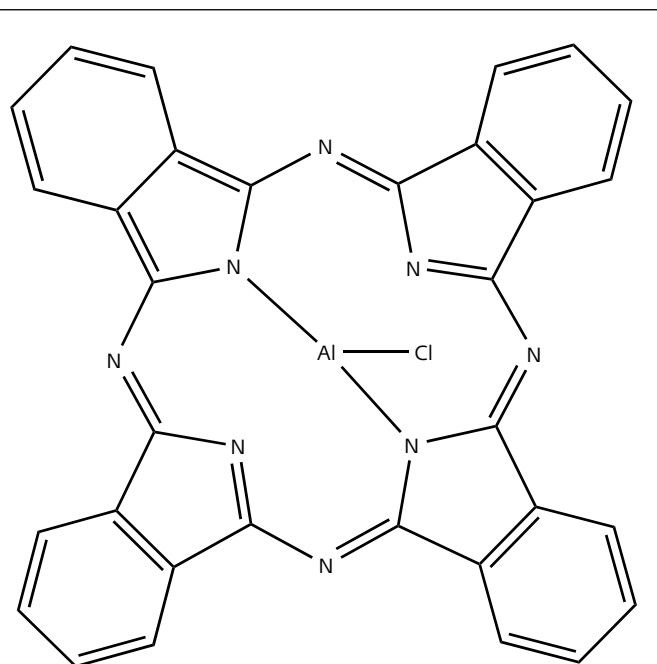
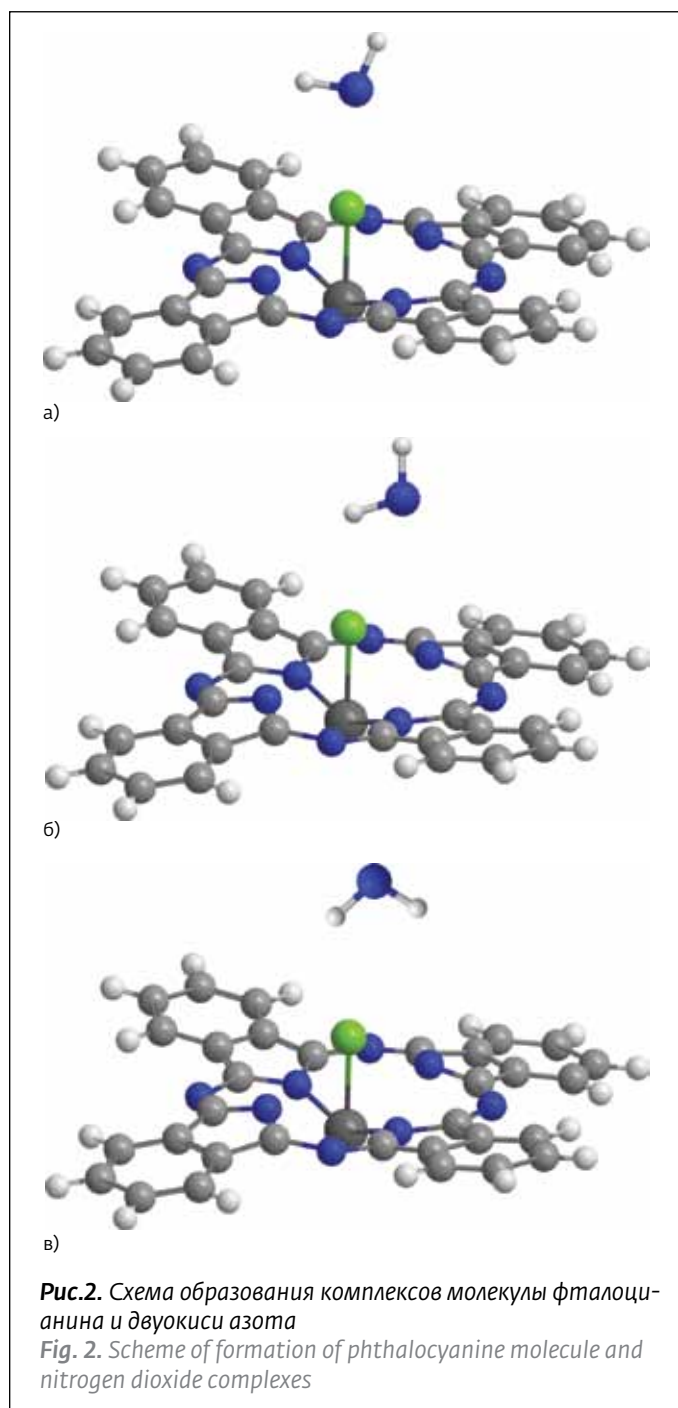


Рис.1. Структура молекулы Al-Pc
Fig. 1. Structure of Al-Pc molecule



Идея данной работы заключалась в значительном увеличении площади поверхности путем использования нанопористого Al₂O₃ и внедрения в поры гибридных наночастиц.

Гибридные наночастицы были синтезированы в лаборатории органического синтеза химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [3,4]. Они представляли собой наночастицы золота (производства Sigma-Aldrich) со средним диаметром 20 нм, на которые была нанесена оболочка

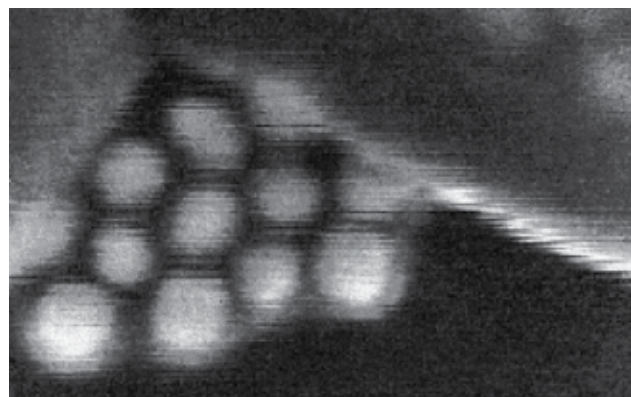


Рис.3. ТЕМ-изображение гибридных наночастиц
Fig. 3. TEM-image of hybrid nanoparticles

used as a sensitive compound, which structural scheme is shown in Fig. 1.

The sensitivity to nitrogen dioxide is usually associated with the fact that a molecule of NO₂ in a system is attached to the central atom of phthalocyanine metal (Fig. 2). As a result, the negative charge transfers to NO₂, thus resulting in a change in the electronic levels, and the corresponding appearance of a new band in the absorption spectrum [1]. Introduction of gold nanoparticles having plasmon resonance to the system leads to an increase in sensitivity due to the fact that phthalocyanine molecules are in an amplified local field [2].

Langmuir AlPc films were used in [4,5] to create sensitive detector elements. Based on the conclusions, it follows that the detector sensitivity is not increased with increasing film thickness. Thus, in order to increase the sensitivity, it is necessary to increase the area of the surface contacting the gas.

The idea of this work was to significantly increase the surface area by using nanoporous Al₂O₃ and introducing hybrid nanoparticles into the pores.

Hybrid nanoparticles were synthesized in the Laboratory of Organic Synthesis of the Chemical Faculty of M. Lomonosov Moscow State University [3,4]. They were gold nanoparticles (produced by Sigma-Aldrich) with an average diameter of 20 nm, with Al-Pc coating with a thickness of about 2.5 nm. TEM image (Fig. 3).

The sensing element was a plate of porous Al₂O₃, made by electrochemical etching in an electrolyte based on sulfuric acid, with an average pore diameter of about 50 nm (Fig. 4). The introduction

из Al-Pc толщиной порядка 2,5 нм. ТЕМ-изображение (рис.3).

Чувствительный элемент представлял собой пластинку из пористого Al_2O_3 , изготовленную методом электрохимического травления в электролите на основе серной кислоты, со средним диаметром пор порядка 50 нм (рис.4). Внедрение наночастиц осуществлялось пропитыванием пластинки пористого Al_2O_3 коллоидным раствором наночастиц в толуоле и последующем высушиванием.

Принцип работы датчика заключался в Фурье-анализе спектра отражения излучения светодиода от сенсорного элемента, представляющего собой три интерферометра Фабри-Перо, от которых отражается излучение широкополосного источника (светодиода). Аппроксимация спектра позволила с высокой точностью (до 10^{-6}) зарегистрировать изменение эффективного показателя преломления рабочего слоя и учесть влияние температуры [6].

Общая схема измерительной системы [4] представлена на рис.5. Источником излучения служил светодиод с одномодовым оптоволоконным выходом. Для ввода излучения в спектрометр использовался Y-разветвитель. Регистрация спектра отражения производилась с помощью оптоволоконного мини-спектрометра. Двоокись азота получали с помощью типовой реакции титрования меди концентрированной азотной кислотой. Чувствительный элемент был размещен в камере с прокачкой газа. Чувствительность измерений составила порядка 10^{-12} .

Анализ спектров поглощения (рис.6) показал, что за счет экситон-плазмонного взаимодействия может быть достигнуто увеличение чувствительности датчика до 8 раз на длинах волн 513 нм и 532 нм (рис.7). Длина волны 532 нм удобна для конструирования промышленных образцов, т.к. совпадает с длиной волны излучения широко распространенных Nd: YAG-лазеров с удвоенной частотой. В нашем случае эффективная площадь датчика составила 0,6 м², что может увеличить чувствительность до 3-4 порядков по сравнению со схемой, предложенной в [5].

Детальный анализ чувствительности может быть выполнен на основе теоретической модели,

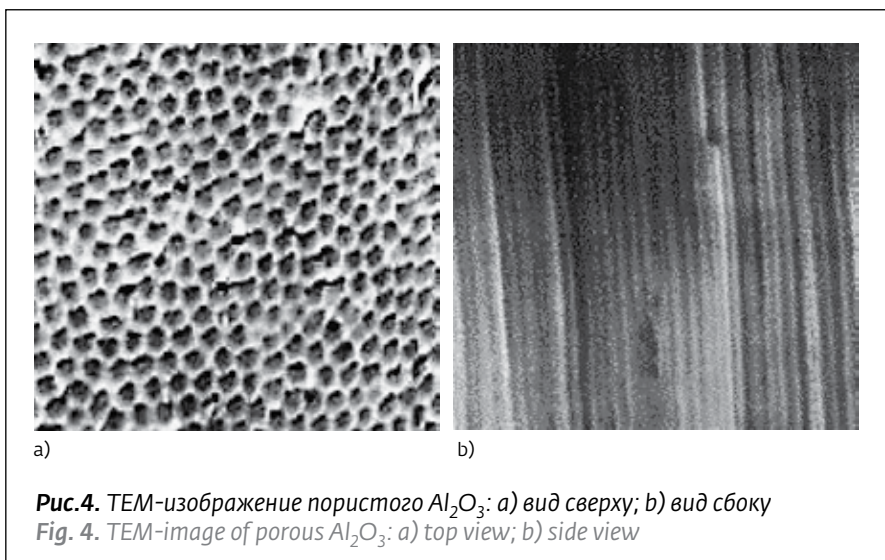


Рис.4. ТЕМ-изображение пористого Al_2O_3 : a) вид сверху; b) вид сбоку
Fig. 4. TEM-image of porous Al_2O_3 : a) top view; b) side view

of nanoparticles was carried out by impregnating a plate of porous Al_2O_3 with a colloidal solution of nanoparticles in toluene, followed by drying.

The operational principle of the detector consisted in the Fourier analysis of reflection spectrum of LED light from the detector element, represented by three Fabry-Perot interferometers, reflecting radiation of a broadband source (LED). Approximation of the spectrum has made it possible to detect the change in the effective refractive index of the working layer with a high accuracy (up to 10^{-6}), and take into account the temperature effect [6].

The general scheme of the measuring system [4] is shown in Fig. 5. The source of

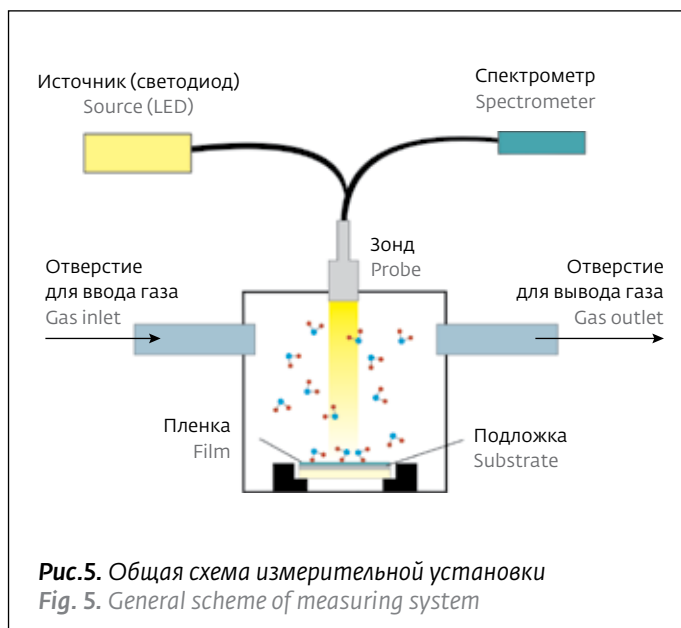


Рис.5. Общая схема измерительной установки
Fig. 5. General scheme of measuring system

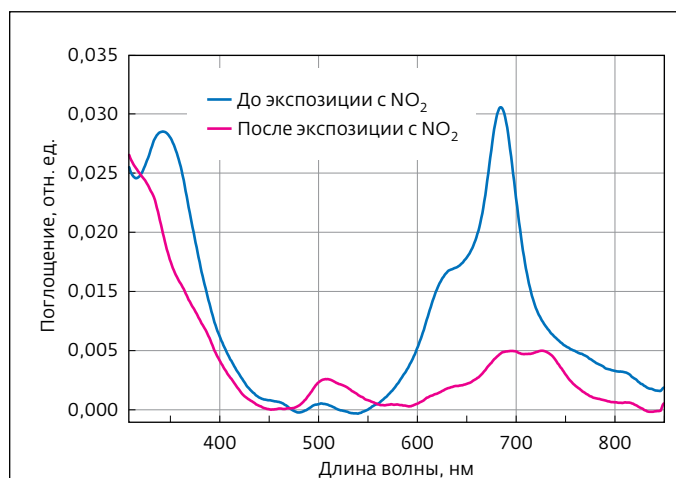


Рис.6. Спектры оптического поглощения лангмюровской пленки AlPc на наноструктурированной плазмонной подложке без прокачки NO_2 (черный) и с прокачкой (красный) [4,5]

Fig.6. Optical absorption spectra of Langmuir AlPc film on nanostructured plasmon substrate without NO_2 pumping (black) and with pumping (red) [4, 5]

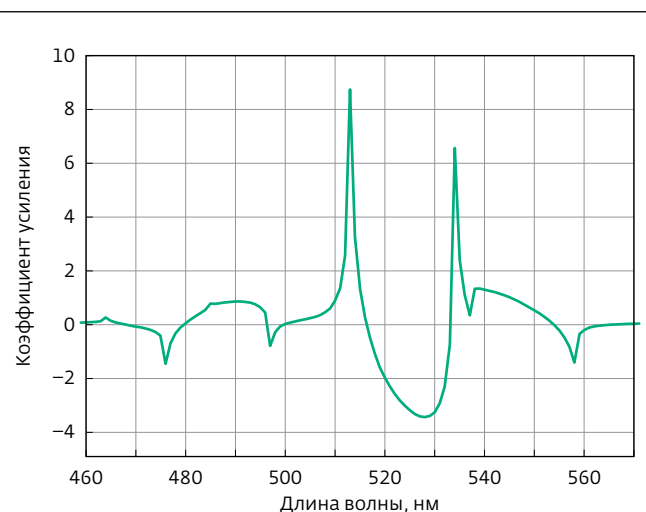


Рис.7. Зависимость коэффициента усиления чувствительности от длины волны

Fig. 7. Dependence of sensitivity gain on wavelength

основанной на модифицированной теории Ми для металлических частиц с оболочкой и теории эффективных сред в виде соотношений Максвелла-Гарнетта.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ 16-32-80032, 16-02-00694 и Программой Президиума РАН I.39П.

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.M.Datir, V.S.Ghole, S.D.Chakane.** Nickel Phthalocyanine Based Nitrogen Dioxide Gas Sensor. – Journal of Environmental Research And Development, 2012, v. 7, № 1, p.123–130.
2. **A.V.Zasedatelev, A.B.Karpo, I.N.Feofanov, V.I.Krasovskii, V.E.Pushkarev.** Plasmon-Exciton Interaction in AuNP – Phthalocyanine Core/Shell Nanostructures. – Journal of Physics: CS541, 2014, 012064.
3. **A.V.Zasedatelev, V.I.Krasovskii, T.V.Dubinina, D.M.Krichevsky.** Plasmon-Exciton interaction in core/shell spherical nanoparticles. – Proc. of SPIE, 2015, 9163 91633 E-5.
4. **D.M.Krichevsky, A.V.Zasedatelev, A.Yu.Tolbin, Yu.M.Zelenskiy, V.I.Krasovskii, A.B.Karpo, L.G.Tomilova.** A low-symmetrical zinc phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett thin films for NO_2 gas sensor applications. – Journal of Physics: Conference Series 737, 2016, 012030.
5. **D.M.Krichevsky, A.V.Zasedatelev, A.Yu.Tolbin, Yu.M.Zelenskiy, V.I.Krasovskii, A.B.Karpo, L.G.Tomilova.** Enhancement of NO_2 gas detection in hybrid silver nanoparticles-phthalocyanine thin films. – Journal of Physics: Conference Series 737, 2016, 012031.
6. **К.Б.Дедушенко, С.А.Егоров, Ю.А.Ершов, И.Г.Лихачев.** Интерферометрическая волоконно-оптическая измерительная система "Дозор". – Приборы, 2002, № 7, с. 23–27.

radiation was a light-emitting diode with a single-mode fiber-optic output. To introduce the radiation into the spectrometer, Y-splitter was used. The reflection spectrum was recorded using a fiber-optic mini spectrometer. Nitrogen dioxide was prepared using a standard copper titration reaction with concentrated nitric acid. The sensing element was placed in a chamber with a gas flow. The sensitivity of the measurements was about 10^{-12} .

Analysis of the absorption spectra (Fig. 6) showed that due to the exciton-plasmon interaction, 8-fold increase in the detector sensitivity can be achieved at wavelengths of 513 nm and 532 nm (Fig. 7). The wavelength of 532 nm is convenient for the design of industrial samples, since it coincides with the wavelength of the radiation of commonly applied Nd: YAG lasers with doubled frequency. In our case, the effective area of the detector was 0.6 m^2 , which can increase the sensitivity by 3–4 orders of magnitude, in comparison with the scheme proposed in [5].

A detailed sensitivity analysis can be performed using theoretical model based on the modified Mie theory for coated metal particles and the theory of effective media in the form of Maxwell-Garnett relations.

This research was partially supported by RFBR grants 16-32-80032, 16-02-00694 and Program of the Russian Academy of Sciences Presidium I.39П.