

УДК 53.015, 53.093

## ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ АММИАКА СЕНСОРОМ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ЧАСТИЦ

© А. С. Кучьянов, В. А. Сорокин, П. А. Чубаков, С. Л. Микерин

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1  
E-mail: aleks@iae.nsk.su*

Предложены два метода и разработаны устройства для измерения оптического отклика на аммиак сенсора на основе плёночных опалоподобных кремнезёмных материалов. Экспериментально подтверждено объяснение избирательного отклика сенсора на аммиак, связанное с его высокой растворимостью в воде. Получены экспериментальные результаты работы такого сенсора с концентрациями аммиака от единиц ppm до 20 об. % с быстрым откликом.

*Ключевые слова:* сенсор, аммиак, интерференция, корреляция.

DOI: 10.15372/AUT20220106

**Введение.** В работах [1–3] проведены исследования по применению кремнезёмных опалоподобных плёнок в качестве сенсора к парам воды и аммиаку. Подобные материалы достаточно сложно исследовать, поскольку механизмы и силы взаимодействия на нанометровом масштабе значительно отличаются от макроскопических аналогов [4]. В действительности имеется весьма ограниченный набор невоздействующих и неразрушающих методов изучения наноматериалов. К таким методам, в частности, можно отнести оптические. На основе процессов, происходящих при взаимодействии пористого кремнезёма с окружающими его веществами, можно создавать сенсоры для таких важных в деятельности человека газов, как аммиак. Во многих случаях концентрация аммиака в воздухе должна быть известна как при ультранизких значениях (менее единиц частей на миллион), так и при ультравысоких (более 10 %). Информация о низких концентрациях аммиака важна, например, в биомедицине для диагностики ряда заболеваний: почечного расстройства, язвы, вызванной бактериальной инфекцией желудка, лёгочных заболеваний и др. [5]. Воздействие на человека аммиака с концентрацией 5000–10000 ppm в течение 5–10 мин смертельно. Кроме того, высокие концентрации аммиака от 15 до 28 об. % взрывоопасны.

В настоящее время остались до конца невыясненными вопросы, связанные с физическими причинами избирательности относительно других газов отклика сенсора на аммиак на основе опалоподобной кремнезёмной матрицы. Кроме того, для реализации сенсора как прибора важно знать предельные концентрации аммиака, позволяющие ему долговременно работать.

Целью данной работы является создание сенсоров больших концентраций, способных работать долговременно в такой агрессивной среде, время реакции которых составляет секунды. К сожалению, сенсоров такого типа очень мало и они имеют очень высокую стоимость.

**Материалы и процессы.** Синтез коллоидных монодисперсных сферических частиц кремнезёма (диаметром 100, 250 нм) в спиртовом растворе, составляющих основу сенсора, проводился по методу Штобера [6]. Опалоподобные плёнки различной толщины (1–5 мкм) получены методом подвижного мениска из коллоидного раствора на стеклянной подложке (рис. 1, а).

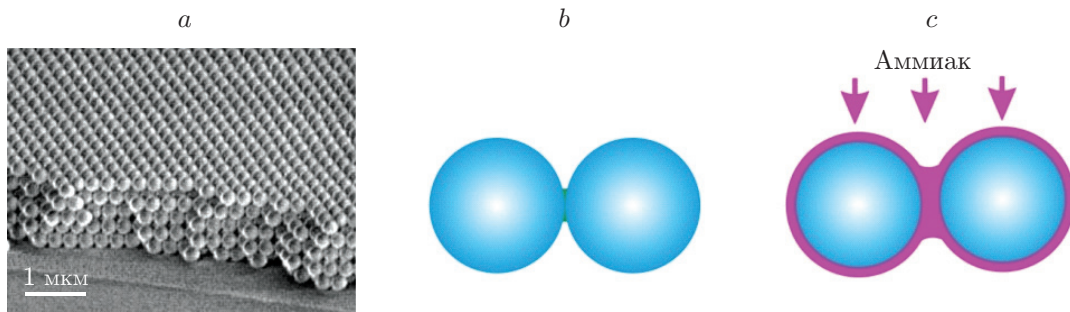


Рис. 1. Опалоподобная кремнезёмная плёнка: общий вид (а), капиллярная конденсация аммиака (b, c)

Термогравиметрический анализ показывает, что даже при нагревании кремнезёмной плёнки до  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  в ней остаётся небольшое количество воды, которое за счёт капиллярных сил удерживает кремнезёмные шарики между собой (рис. 1, b), преодолевая раздвигающие электростатические силы, связанные с наличием OH-групп на их поверхности.

Аммиак представляет собой молекулу с относительно большим дипольным моментом, который составляет  $1,46\text{ D}$  ( $1\text{ D} = 3 \cdot 10^{-30}\text{ Кл} \cdot \text{м}$ ). Электростатическое притяжение между молекулами аммиака и гидроксильными группами на поверхности кремнезёма формирует с высокой вероятностью монослой или плёнки кластера из шариков кремнезёма. Растворимость  $\text{NH}_3$  в воде чрезвычайно велика — около 1200 объёмов (при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) или 700 объёмов (при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в одном объёме воды.

Процесс отклика кремнезёмной плёнки на аммиак, как нам представляется, происходит следующим образом. При воздействии молекул аммиака на плёнку сенсора в силу их высокой полярности происходит адгезия на поверхности шариков (рис. 1, c).

Одновременно с этим начинается растворение аммиака в воде, находящейся в пространстве между шариками. По мере увеличения концентрации происходит дальнейшая капиллярная конденсация аммиака вследствие кривизны поверхности жидкости. При этом капиллярные силы ослабевают и шарики отодвигаются друг от друга, а толщина плёнки растёт. Таким образом, увеличение объёма жидкостной фазы приводит к росту эффективного показателя преломления плёнки. Сенсор реагирует на изменения как толщины плёнки, так и показателя преломления

**Методы.** Для измерения вышеупомянутых параметров использовались два метода. Первый — Фабри — Перо-интерферометрия с применением для обработки результатов специализированного метода наименьших квадратов. Второй — корреляционный анализ спекл-изображений.

**Фабри — Перо-интерферометрия.** Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2, a.

Тонкоплёночный интерферометр Фабри — Перо применяется в качестве чувствительного оптического датчика, который откликается на изменения своей толщины и показателя преломления сдвигом пиков интерференции. Используется полное внутреннее отражение света внутри фотонно-кристаллической плёнки. Опалоподобная кремнезёмная плёнка нанесена на поверхность призмы в целях обеспечения углов полного внутреннего отражения падающего света в плёнке. В этом случае увеличивается крутизна изменения пика интерференционной картины (рис. 2, b) в зависимости от угла и, как следствие, чувствительность сенсора. В качестве источника света выбран полупроводниковый лазер с длиной волны  $650\text{ нм}$ , которая находится вне стоп-зоны фотонного кристалла.

Нами было проведено математическое моделирование отклика интерферометра Фабри — Перо на изменение толщины и показателя преломления пространства между зерка-

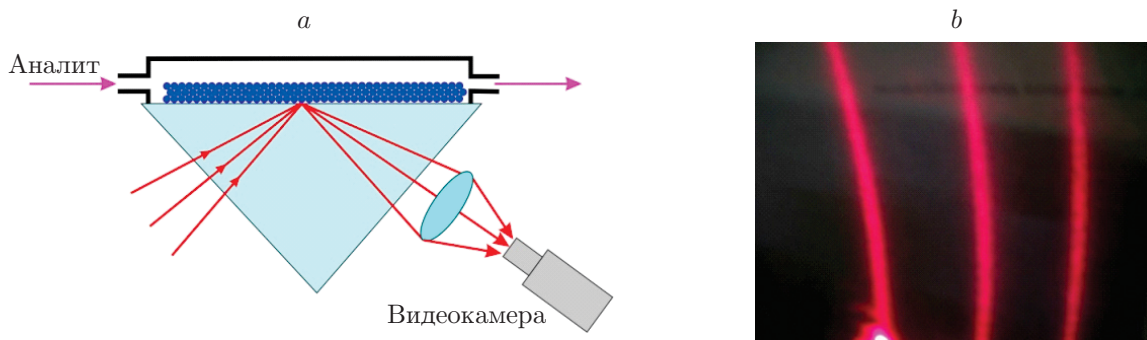


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: *a* — функциональная схема; *b* — интерференционная картина

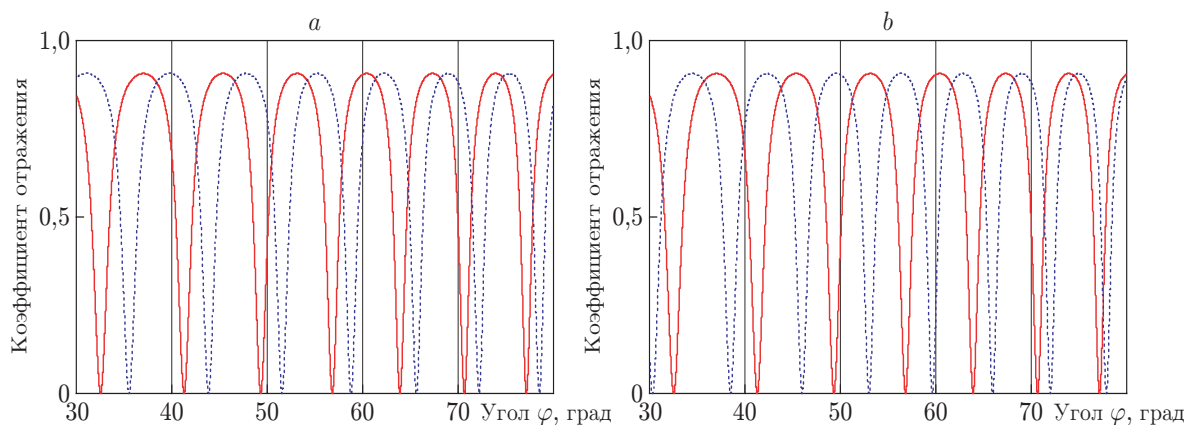


Рис. 3. Графики функции Эйри: при изменении толщины плёнки (*a*) и показателя преломления (*b*)

лами. Использовалась формула Эйри, описывающая зависимость коэффициента отражения  $R$  от углов  $\varphi$ :

$$R = 1 - \frac{A(1 - r_1)(1 - r_2)}{(1 - A\sqrt{r_1 r_2})^2 + A\sqrt{r_1 r_2} \left( \sin \left( \frac{2dn\pi}{\lambda} \cos \varphi \right) \right)^2}, \quad (1)$$

где  $r_1, r_2$  — коэффициенты отражения зеркал,  $A$  — потери,  $\lambda$  — длина волны,  $n$  — показатель преломления,  $d$  — расстояние между зеркалами,  $\varphi$  — углы распространения света, отражённого от интерферометра. На рис. 3, *a* приведён график двух функций Эйри при разных значениях  $d$ . Сплошная кривая соответствует толщине  $d = 5000$  нм, пунктирная — увеличению толщины плёнки на 100 нм. На рис. 3, *b* показан сдвиг пиков интерференции при изменении эффективного показателя преломления интерферометра:  $n_{\text{эфф}}^2 = (n_{\text{SiO}_2})^2 f_{\text{SiO}_2} + (n_v)^2 (1 - f_{\text{SiO}_2})$ , где  $n_{\text{SiO}_2}$  — показатель преломления кремнезёма (1,46);  $f_{\text{SiO}_2}$  — коэффициент заполнения объёма шариками (0,74);  $n_v$  — показатель преломления пространства между шариками, который меняется при заполнении аммиаком. Начальный  $n_{\text{эфф}} = 1,36$  обозначен сплошной кривой. Пунктирная кривая получена при увеличении показателя преломления до  $n_{\text{эфф}} = 1,41$ .

Алгоритм непрерывной обработки отклика сенсора следующий. С помощью видеокамеры снимается изображение интерференционной картины (см. рис. 2, *b*). На заданном уровне строятся одномерный массив денситограммы (зависимость яркости пикселя от координаты) и её график. Затем применяется метод наименьших квадратов для поиска минимумов графика денситограммы. Для этого по оси  $X$  задаётся значение ширины «окна»,

внутри которого определяются параметры полинома 2-го порядка, наилучшим образом аппроксимирующего график денситограммы. Перемещая окно с заданным шагом от начала графика к концу, можно найти локальные минимумы. Критерием нахождения локального минимума являются 2 условия: вторая производная в точке экстремума больше нуля, положение минимума находится примерно посередине окна. После определения каждого локального минимума следующий шаг перемещения окна составляет половину его ширины, чтобы избежать повторного поиска того же самого минимума. По окончании процедуры сканирования окна вдоль графика денситограммы из набора локальных минимумов выбирается самый глубокий (глобальный минимум), положение которого определяет положение тёмной полосы в интерференционной картине. Сравнивая значение координаты текущего глобального минимума с начальным (без воздействия аммиака), устанавливаем концентрацию аммиака.

**Корреляционный анализ спекл-изображений.** В предыдущем методе необходимым условием являлось оптическое качество поверхности сенсорной плёнки. Этому требует, прежде всего, монодисперсность кремнезёмных шариков. Такие жёсткие требования можно обойти, применив второй метод регистрации отклика сенсора.

Если при формировании кристалла опалоподобного кремнезёма не предъявлять высоких требований к качеству кристаллической решётки, то можно методом седиментации (осаждения) получить образцы большого объёма, например  $1 \text{ см}^3$ . При сфокусированном на образце лазерном (длина волны 650 нм) свете (рис. 4, *a*) в рассеянном поле на видеокамере формируется микрофотография спекл-структуры (рис. 4, *b*), которая несёт информацию как о взаимном положении рассеивающих центров, так и показателе преломления объёмной структуры.

При воздействии аммиака на такую структуру картина спеклов видоизменяется, что можно зарегистрировать методом корреляционного анализа. Для анализа изменений применим коэффициент линейной корреляции Пирсона  $r(A_{ij}B_{ij})$  между двумя матрицами изображений, зафиксированными через установленные интервалы времени [7, 8]:

$$r(A_{ij}B_{ij}) = \frac{\sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} [(A_{ij} - \text{mean}(A))(\overline{B_{ij}} - \text{mean}(B))]}{\sqrt{\sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} (A_{ij} - \text{mean}(A))^2} \sqrt{\sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} (B_{ij} - \text{mean}(B))^2}}, \quad (2)$$

где  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  — массивы опорного и текущего изображений;  $m, n$  — число элементов массивов. При полном совпадении массивов коэффициент корреляции равен единице.

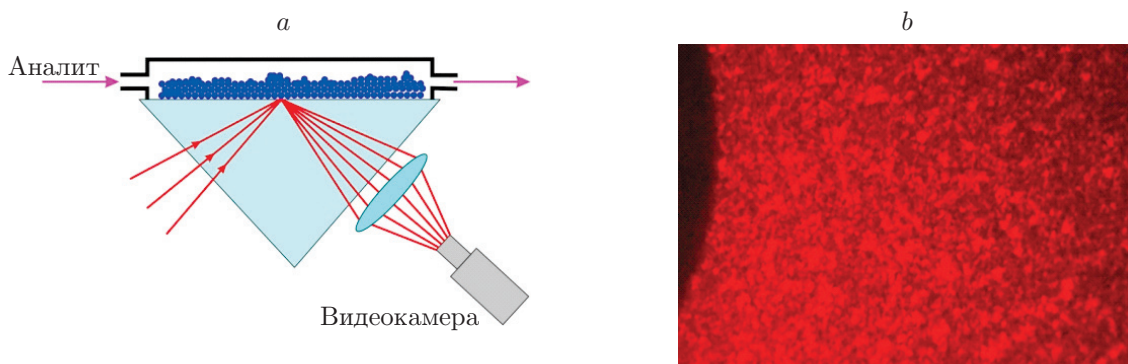


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: *a* — функциональная схема; *b* — картина спеклов

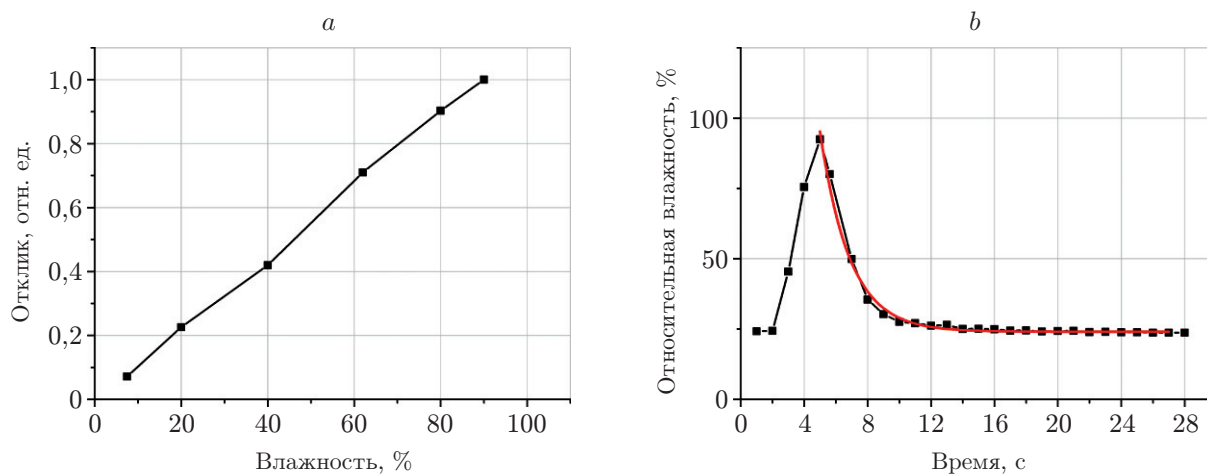


Рис. 5. Экспериментальные зависимости отклика сенсора: *a* — от относительной влажности, *b* — от времени (квадраты — эксперимент, сплошная кривая — подгонка экспоненциальной функцией)

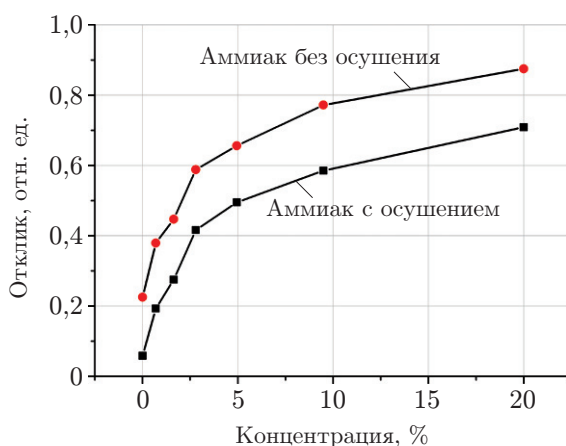


Рис. 6. Зависимость отклика сенсора от концентрации аммиака

**Результаты и обсуждения.** Для каждого из вышеописанных методов обработки измерялось своё значение отклика: в первом — это величина смещения пика интерференционной картины, во втором — коэффициент корреляции. При пересчёте значений откликов на величину концентрации аммиака или влажности отличия для двух методов составляли не более 5 %. Этот результат свидетельствует о том, что оба метода применимы. В первом можно использовать плёнку как интерферометр и отслеживать сдвиг интерференционной полосы, во втором — вычислять коэффициент корреляции спекл-изображений.

На рис. 5, *a* приведены полученные экспериментальные зависимости отклика сенсора от относительной влажности и временной зависимости измеренной влажности после кратковременного её повышения от 25 до 80 %. Время восстановления показаний сенсора к исходному значению составляет 1,9 с.

На рис. 6 приведены полученные экспериментальные зависимости отклика сенсора от концентрации аммиака. Для проверки были проведены два измерения: первое — при осушении аммиака пропусканием его сквозь сухой NaOH (нижняя кривая), второе — при комнатной влажности 25 %. Видно, что при комнатной влажности все значения, измеренные при осушении, увеличились примерно на одну величину. Этот результат свидетельствует о том, что реальные измерения концентрации аммиака можно проводить при наличии

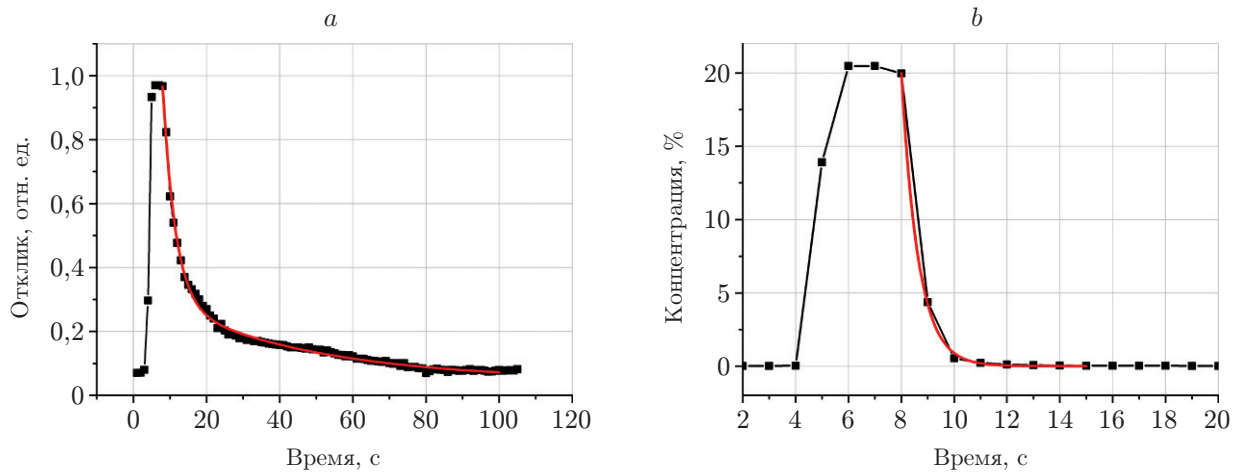


Рис. 7. Временные зависимости: *a* — отклика сенсора на аммиак; *b* — концентрации аммиака (квадраты — эксперимент, сплошная кривая — подгонка экспоненциальной функцией)

паров воды, предварительно измерив их. Кроме того, следует обратить внимание на нелинейность зависимости. Из характера такой зависимости следует возможность измерений концентраций аммиака в большом динамическом диапазоне: от единиц ppm до 20 об. % как минимум.

График на рис. 6 объясняет также большое время восстановления показаний отклика сенсора после воздействия аммиака, приведённое на рис. 7, *a*. Если пересчитать значения отклика (см. рис. 7, *a*) в концентрацию согласно зависимости, приведённой на рис. 6, то это время значительно уменьшится до 0,6 с (рис. 7, *b*).

**Преимущества и недостатки методов.** При сравнении этих методов можно отметить основные преимущества и недостатки каждого. Основным преимуществом метода Фабри — Перо-интерферометрии является его независимость от яркостных характеристик видеокамеры и, как следствие, устойчивость во времени. Однако он требует, чтобы кремнезёмная плёнка имела хорошее оптическое качество. В этом методе также необходимо учитывать появление второго пика интерференции. Преимуществом метода корреляционного анализа спекл-изображений является, прежде всего, простота изготовления сенсорной плёнки. Кроме того, такой метод можно использовать и с интерференционной картиной Фабри — Перо, отслеживая её изменение. Данный метод не даёт информацию о направлении изменения спекл-картины. Однако в нашем случае это не так важно, поскольку мы отслеживаем относительное изменение от заранее установленного нулевого уровня. При работе с дешёвыми веб-камерами возникает небольшое изменение сигнала из-за нелинейности автоматической регулировки яркости, в них заложенной.

**О физических механизмах избирательности отклика.** Рассуждая о физических механизмах, которые обуславливают избирательные сенсорные свойства опалоподобного кремнезёма, приведём сравнительные экспериментальные результаты воздействия различных газов и посмотрим, какие свойства молекул имеют в нашем случае решающее значение. Отметим, что молекулы аммиака имеют большой дипольный момент, а также хорошую растворимость в воде. Какой из этих факторов имеет большее значение? Для ответа сравним два газа:  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  (табл. 1). Молекулы  $\text{SO}_2$  имеют дипольный момент 1,63 D (что больше, чем у аммиака), но гораздо меньшую растворимость в воде (39 г/л). Молекулы  $\text{HCl}$ , наоборот, имеют маленький дипольный момент 1,05 D, но хорошо растворяются в воде (506 г/л). Эксперимент показал, что отклик нашего сенсора на  $\text{HCl}$  сравним с откликом на аммиак, а на  $\text{SO}_2$  — на порядок меньше. Следовательно, растворимость в воде имеет большее значение.

Таблица 1

Сравнительная таблица значений дипольных моментов  
и растворимости различных газов в воде

Среда	Дипольный момент, D	Растворимость в воде, г/л
H <sub>2</sub> O	1,84	—
NH <sub>3</sub>	1,48	685
SO <sub>2</sub>	1,63	39
HCl	1,05	506

**Заключение.** Разработаны и предложены два метода и устройства для измерения оптического отклика сенсора на основе плёночных опалоподобных кремнезёмных материалов на аммиак. Первый метод основан на использовании интерференции Фабри — Перо в сенсорной плёнке. Второй метод использует корреляционный анализ спекл-изображений, полученных при отражении света от неоднородной плёнки опалоподобного кремнезёма. Оба метода позволяют регистрировать отклик сенсора на воздействие аммиака с концентрацией от единиц ppm до 20 об. %. Экспериментально подтверждена избирательность сенсора к газам, имеющим очень хорошую растворимость в воде.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-42-540003.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучьянов А. С., Плеханов А. И., Spisser H., Чубаков П. А. Анизотропия деформации решётки фотонного кристалла как основа высокочувствительных селективных оптических хемосенсоров // *Автоматрия*. 2014. **50**, № 2. С. 77–83.
2. Kuchyanov A. S., Chubakov P. A., Plekhanov A. I. Highly sensitive and fast response gas sensor based on a light reflection at the glass-photonic crystal interface // *Opt. Commun.* 2015. **351**. P. 109–114. DOI: 10.1016/j.optcom.2015.04.045i.
3. Kuchyanov A. S., Chubakov P. A., Chubakov V. P., Mikerin S. L. Nonlinear interaction of silica photonic crystals with ammonia vapor // *Res. Phys.* 2019. **102726**. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102726.
4. Gallego-Gómez F., Blanco A., López C. In situ optical study of water sorption in silica colloidal crystals // *Journ. Phys. Chem. C*. 2012. **116**, N 34. P. 18222–18229. DOI: 10.1021/jp303821u.
5. Бинги В. Н., Степанов Е. В., Чучалин А. Г. и др. Высокочувствительный анализ NO, NH<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> в выдыхаемом воздухе с помощью перестраиваемых диодных лазеров // *Тр. Ин-та общей физики им. А. М. Прохорова*. 2005. **61**. С. 189–210.
6. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journ. Colloid Interface Sci.* 1968. **26**, Iss. 1. P. 62–69.
7. Цветков О. В., Тананыкина Л. В. Метод предварительного кодирования изображений в корреляционно-экстремальных системах // *Компьютерная оптика*. 2015. **39**, № 5. С. 738–743.
8. Губанов А. В., Ефимов В. М., Киричук В. С. и др. Методы оценивания взаимного смещения фрагментов цифровых изображений // *Автоматрия*. 1988. № 3. С. 70–74.

Поступила в редакцию 11.11.2021

После доработки 27.11.2021

Принята к публикации 01.12.2021