

На правах рукописи

Чубаков Вячеслав Павлович

**ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ОПАЛА КАК МАТРИЦЫ  
ОПТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2016



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы.**

Современное развитие техники идет по пути многократного увеличения скорости и объема обрабатываемой информации. Характерными особенностями новых сенсорных и логических систем является их миниатюризация для обеспечения большего объема параллельно считываемой и обрабатываемой информации, а также использование оптоэлектронных комплектов с целью увеличения скорости передачи данных, снижения влияния электромагнитных помех и снижения энергопотребления. В связи с этим большое внимание уделяется разработке и исследованию новых устройств фотоники, в которых носителем выступает фотон по аналогии с электроном в полупроводниковых устройствах. К перспективным средам для создания таких устройств относят фотонные кристаллы.

Фотонные кристаллы являются твердотельными материалами, которые характеризуются периодическим изменением диэлектрической проницаемости либо периодическими неоднородностями на размерах сравнимых с длиной волны света. Вследствие дифракции на периодической структуре фотонного кристалла прохождение излучения с некоторыми частотами подавлено. Таким образом, по аналогии с распространением носителей зарядов в полупроводниках, у фотонных кристаллов наблюдается зонная структура для прохождения электромагнитного излучения [1,2]. В энергетическом спектре пропускания имеется запрещенный для распространения диапазон частот – стоп-зона. При этом трехмерный (3D) фотонный кристалл представляет собой наиболее общий случай по характеру наблюдаемых явлений. В частности в 3D фотонном кристалле возможна реализация полной фотонной запрещенной зоны – запрещенная зона реализуется для произвольной ориентации волновых векторов, т.е. для фотонов, распространяющихся в произвольном направлении. На основе явлений локализации света, наблюдаемых в фотонных кристаллах, планируется модернизация существующих, а также создание принципиально новых оптических устройств таких, как: низкопорговые лазеры, волноводы с малыми потерями, суперлинзы и суперпризмы.

Наноразмерные регулярные структуры аналогичные природному благородному опалу активно исследуются и используются как более простой и дешевый способ получения 3D фотонных кристаллов по сравнению с литографией и голографической литографией [3]. Опалы прозрачны от УФ до ближней ИК-области спектра. Использование опала в качестве реплики позволяет получать инвертированные фотонно-кристаллические структуры из различных материалов [4]. Опаловая структура как матрица открывает широкие перспективы для создания композитов с редкоземельными люминесцирующими ионами, жидкими кристаллами, лазерными красителями и т.д. Наиболее практичным вариантом использования фотонных кристаллов

на основе опала является тонкая пленка оптического качества, сформированная на широком поддерживающем субстрате. Одно из ключевых преимуществ использования фотонно-кристаллических пленок опала, заключается в том, что они могут быть получены различными методами самосборки, допускающими дальнейшее масштабирование [5].

**Цель** данной работы состояла в систематическом изучении оптических свойств фотонно-кристаллических пленок опала и нанокомпозитов на их основе для использования в качестве оптоэлектронных сенсорных устройств.

Для достижения данной цели были решены **следующие задачи**:

- исследование влияния условий получения и внешних факторов на оптические и микроструктурные свойства фотонных кристаллов и нанокомпозитов;
- анализ методов функционализации фотонных кристаллов для получения композитных материалов с заданными откликом на внешнее воздействие;
- изучение возможности применения полученных нанокомпозитов в качестве оптоэлектронных сенсорных устройств.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые показано наличие и проведено комплексное измерение поляризационных и двулучепреломляющих свойств у фотонно-кристаллических пленок опала. Продемонстрировано, что влияние двулучепреломления на распространение света в фотонных кристаллах может быть описано в терминах кристаллооптики.

2. Выявлено, что двулучепреломляющие свойства у фотонно-кристаллических пленок опала формируются вследствие воздействия некомпенсированных сил во время получения образцов. В зависимости от направления воздействия данных сил меняется направление оптических осей у образца.

3. Проведен анализ различных методов создания оптических датчиков на основе фотонных кристаллов. Предложен новый тип оптического датчика относительной влажности на основе фотонно-кристаллических пленок опала и гигроскопических солей.

4. Исследованы оптические характеристики трех новых синтезированных пирилоцианиновых красителей с целью селективного детектирования первичных алифатических аминов. Использование нанокомпозитов на основе пирилоцианиновых красителей и фотонных кристаллов усиливает флуоресцентный отклик и позволяет детектировать наличие паров *n*-бутиламина концентрацией ниже, чем предельно допустимая для человека.

**Практическая значимость работы:** Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят существенный вклад в развитие и

совершенствование экспериментальных методик создания оптических композитных материалов на основе фотонно-кристаллических матриц. Предложенные методы измерения поляризационных свойств фотонно-кристаллических пленок и полученные новые типы композитов будут полезны специалистам, занимающимся разработкой оптических датчиков и устройств фотоники на основе фотонных кристаллов.

#### **Защищаемые положения:**

1. Наличие некомпенсированных сил при получении фотонно-кристаллических пленок опала может приводить к деформации кристаллической структуры и формированию поляризационных свойств. Изменение направления сил приводит к формированию фотонно-кристаллических пленок опала с различной ориентацией оптических осей и величиной двулучепреломления.

2. Методы эллипсометрии и коноскопии позволяют измерять объемную анизотропию кристаллической решетки трехмерных фотонных кристаллов, двулучепреломление и сингонию.

3. Фотонно-кристаллические пленки опала являются перспективной матрицей для создания оптоэлектронных сенсорных устройств, их свойства слабо зависят от окружающей температуры и влажности. Пропитка фотонно-кристаллических пленок опала насыщенными водными растворами гигроскопических солей при увеличении относительной влажности выше порогового значения приводит к исчезновению стоп-зоны в спектре пропускания пленки и многократному увеличению её пропускания. На основе данного явления возможно создание колориметрического датчика относительной влажности, который имеет высокую временную стабильность и позволяет регистрировать изменение относительной влажности с точностью до 2%.

4. Использование пирилоцианиновых красителей, ковалентно связанных с силоксановым олигомером, позволяет наблюдать селективную реакцию с первичными алифатическими аминами в жидкой и газообразной фазе по характерному изменению спектров флуоресценции. Применение фотонно-кристаллических пленок опала в качестве матрицы для создания нанокompозитов с пирилоцианиновыми красителями повышает чувствительность детектирования в 10 раз, по сравнению со стеклянной подложкой. Показана возможность селективного детектирования паров *n*-бутиламина данными красителями в наноразмерной матрице опала при концентрациях ниже предельно допустимой для человека.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены и обсуждены на 8 конференциях и семинарах: Russian-British workshop on new advanced materials and systems for photonics and sensors (17-20 march 2014, Novosibirsk), Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных

наноструктур» (5-9 сентября 2011, Черноголовка), XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (16-20 апреля 2011, Новосибирск), Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 09 (6-8 октября 2009, Москва), Международная конференция «Органическая нанофотоника» ICON-Russia 2009 (21-28 июня 2009, Санкт-Петербург), XLVII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (11-15 апреля 2009, Новосибирск), Международная студенческая конференция «Оптика и фотоника» OSA & SPIE (10-11 ноября 2008, Новосибирск), XLVI Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (26-30 апреля 2008, Новосибирск). Результаты также докладывались на научных семинарах ИАиЭ СО РАН.

**Личный вклад соискателя.** Весь объем экспериментальных работ по исследованию оптической анизотропии, влияния условий получения и внешних факторов на фотонно-кристаллические пленки опала, изучению свойств разработанного датчика влажности, измерению люминесцентных свойств пирролюцианиновых красителей и нанокмозитов на их основе выполнен лично соискателем. Для этого автор разработал экспериментальную оптико-электронную установку, освоил различные методы получения фотонно-кристаллических пленок опала, нанесения покрытий методом центрифугирования, проведения измерений на спектральном эллипсометре, поляризационном микроскопе и оптическом профилометре. Автор также принимал непосредственное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Суспензии моносферических частиц кремнезема для получения фотонно-кристаллических пленок опала синтезированы д.г.-м.н. Д.В. Калининым ИГМ СО РАН. Пирролюцианиновые красители и их комплексы с наночастицами кремнезема были синтезированы И.Ю. Каргаполовой, к.х.н. Н.А. Орловой, и д.х.н. В.В. Шелковниковым НИОХ СО РАН. Измерения на электронном микроскопе были проведены к.ф.-м.н. С.Л. Микерным на базе ЦКП ИАиЭ СО РАН.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Автоматики и электротриетрии» СО РАН (ИАиЭ СО РАН) в период с 2008 по 2016 гг.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, зарегистрирован 1 патент на полезную модель в Официальном бюллетене федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент) «Изобретения. Полезные модели», опубликованы 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 94 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы,

насчитывающего 97 наименований, и приложений. Работа содержит 4 таблицы и 41 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** отражена актуальность темы, сформулирована цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, практическая значимость результатов работы, перечислены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

**Первая глава** содержит литературный обзор и разделена на две части.

В первой части рассматриваются различные типы фотонных кристаллов (ФК) и их свойства в зависимости от методов получения. Наибольший научный интерес представляют трехмерные 3D ФК. 3D ФК характеризуются периодической модуляцией показателя преломления в трех пространственно независимых направлениях и обобщают свойства ФК меньшей размерности. Также только в 3D ФК возможна реализация полной фотонной запрещенной зоны. Наиболее практичным, на сегодняшний день, способом получения 3D фотонных кристаллов является использование методов самосборки коллоидных частиц. В условиях равновесия сферические коллоидные частицы формируют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку вследствие минимума свободной энергии [6, 7]. Тем не менее, исследование дефектов образцов и совершенствование методов получения остается важной задачей, от которой зависит возможность применения ФК, т.к. в ряде работ наблюдается анизотропия распространения света в опалоподобных структурах.

Во второй части рассматриваются основные свойства ФК определяющие положение стоп-зоны: эффективный показатель преломления, постоянная кристаллической решетки и фактор заполнения.

Далее представлен обзор различных функциональных композитов на основе опаловых матриц. Рассмотрены физические принципы создания оптических композитных материалов: формирование матрицы из функциональных материалов, капиллярная конденсация молекул на поверхности частиц составляющих матрицу, инфильтрация готовой матрицы функциональными материалами – гидрогелями, люминесцентными красителями.

Во **второй главе** исследована оптическая анизотропия фотонно-кристаллических пленок опала.

В начале главы рассматриваются основные микроструктурные и оптические свойства фотонно-кристаллических пленок опала, использовавшихся в работе. Образцы были сформированы на стеклянных подложках методом подвижного мениска (МПМ) и методом гравитационной укладки (МГУ) и представляли собой 3D ФК толщиной ~ 2-3 мкм и площадью несколько квадратных сантиметров. Толщина определялась концентрацией монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) в используемой

суспензии при получении пленок. Исследования поверхностей и сколов на электронном микроскопе показали, что размер бездефектных участков достигает 100-200 мкм. При этом основными дефектами являются вакансии МСЧК (точечные дефекты) и трещины разрыва, которые не нарушают ГЦК структуру отдельных участков пленки. Фурье-образ электронно-микроскопического изображения поверхности пленки [8] демонстрирует отсутствие фона, дополнительных максимумов и обертонов. Учитывая, что случайные дефекты должны приводить лишь к диффузному рассеянию света, можно рассматривать данные пленки как монокристаллические на размерах до нескольких миллиметров. Выделенных направленных дефектов ГЦК структуры пленок из полученных снимков на электронном микроскопе обнаружено не было

Детальный анализ снимков электронного микроскопа показал, что отдельные МСЧК сложены мелкими глобулами размером менее 50 нм. Таким образом, полученные образцы обладают высокой пористостью, которая является следствием ГЦК структуры пленок и внутренней структуры МСЧК.

Высокая внутренняя упорядоченность полученных образцов фотонно-кристаллических пленок опала подтверждается оптическими измерениями. При их освещении с различных направлений наблюдается характерная для 3D периодических структур дифракция света. У полученных пленок в спектрах пропускания и отражения наблюдаются стоп-зоны соответствующе различным семействам плоскостей. Центральные длины волн стоп-зон с хорошей точностью описываются уравнением дифракции Брэгга применительно к данной системе. Это подтверждает ГЦК решетку пленок опала, измеренную ранее на электронном микроскопе. В зависимости от размера МСЧК положение стоп-зоны можно варьировать во всем видимом спектре света. Коэффициент отражения в области стоп-зоны достигает 90%.

В ряде работ отмечается наличие анизотропии распространения света в пленках опала и возможное наличие слабого двулучепреломления. ГЦК кристаллическая структура пленок относится к высшей категории симметрии и не обладает поляризационными и двулучепреломляющими свойствами. В данном случае для выявления наличия оптической анизотропии измерялись спектры пропускания образцов, помещенных между двумя скрещенными поляризаторами – призмами Глана. Нормальное падение света на пленку соответствовало оптической оси системы. В зависимости от ориентации образца относительно поляризаторов строились азимутальные диаграммы пропускания (рис. 1).

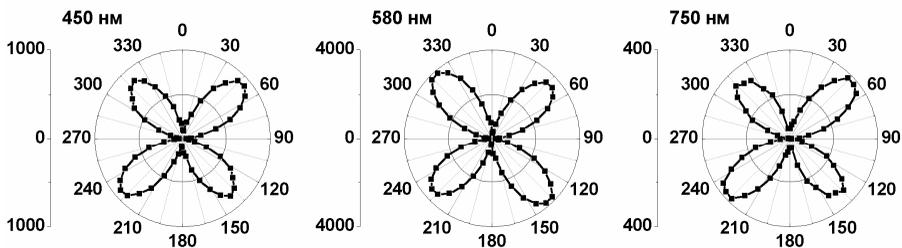


Рис. 1. Азимутальные угловые диаграммы пропускания света фотонно-кристаллической пленки опала, полученной МПМ, в скрещенных поляризаторах при различных длинах волн.

Измерения в скрещенных поляризаторах показали наличие поляризационных осей у образцов в направлениях действия некомпенсированных сил в момент получения. У пленок, полученных МПМ, поляризационная ось направлена вдоль проекции гравитационной силы, у пленок, полученных МГУ, поляризационная ось направлена вдоль действия сил поверхностного натяжения. Для измерения характера и величины поляризационных свойств производились измерения на спектральном эллипсометре "Эллипс-1891".

На эллипсометре были измерены спектральные зависимости углов  $\Psi$  и  $\Delta$  в проходящем свете. Полученные данные свидетельствуют о том, что основной причиной формирования анизотропии является двулучепреломление пленок. По измеренному углу  $\Delta$  и толщине было рассчитано двулучепреломление. Разность максимального и минимального показателей преломления в плоскости подложки составила  $\Delta n \sim 2 \cdot 10^{-3}$ . Исходя из значений эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  был рассчитан спектр пропускания образцом в скрещенных поляризаторах, который с высокой точностью совпал с ранее измеренным (рис. 2). Наличие двулучепреломления говорит об отклонении кристаллической структуры от ГЦК решетки. ГЦК решетка относится к высшей категории симметрии, а ее сингония имеет форму шара. Для определения типа сингонии и оптической индикатрисы пленок опала проводились коноскопические измерения на поляризационном микроскопе ПОЛАМ С-111.

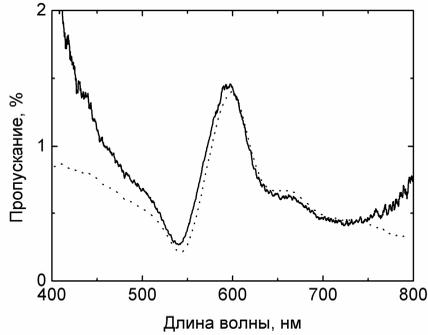


Рис. 2. Спектр пропускания фотонно-кристаллической пленки опала в скрещенных поляризаторах: измеренный (сплошная линия) и рассчитанный по измеренным эллипсометрическим углам  $\Psi$  и  $\Delta$  (пунктирная линия).

Так как образцы представляли тонкие пленки опала толщиной  $\sim 2$  мкм, сформированные на стеклянных подложках, они хорошо подходили для исследования плоскости (111) на поляризационном микроскопе. Наблюдаемые коноскопические картины однозначно указывают на наличие двух оптических осей (двуосность) у образца ФК. При этом плоскость (111) перпендикулярна бисектрисе острого угла между оптическими осями  $2V$ . Также на поляризационном микроскопе был измерен угол  $2V = 17^\circ \pm 1^\circ$  и знак оптической индикатрисы. Оптическая индикатриса исследуемых фотонно-кристаллических пленок соответствует отрицательному двуосному кристаллу. Следовательно, измеренная эллипсометрическим методом величина  $\Delta n$  в плоскости пленки соответствует  $n_g - n_m = 2 \cdot 10^{-3}$ . По измеренному углу между оптическими осями  $2V$  и величине  $n_g - n_m$  можно оценить величину  $n_g - n_p \approx 8 \cdot 10^{-2}$ .

Чтобы определить сингонию фотонно-кристаллических пленок необходимо соотнести оси индикатрисы ( $N_g, N_m, N_p$ ) и кристаллографические оси решетки ( $a, b, c$ ). В первом приближении можно считать, что образцы имеют ГЦК решетку (рис. 3). Так как для фотонно-кристаллических опаловых пленок ни одна из осей индикатрисы не совпадает с кристаллографической следует заключить, что их сингония триклинная.

Результаты проведенных измерений однозначно показывают отличие кристаллической решетки используемых пленок от ГЦК структуры в силу отсутствия требуемой симметрии. Причиной деформации кристаллической решетки пленок может служить асферическая форма отдельных МСЧК [9] либо анизотропия их пространственного расположения.

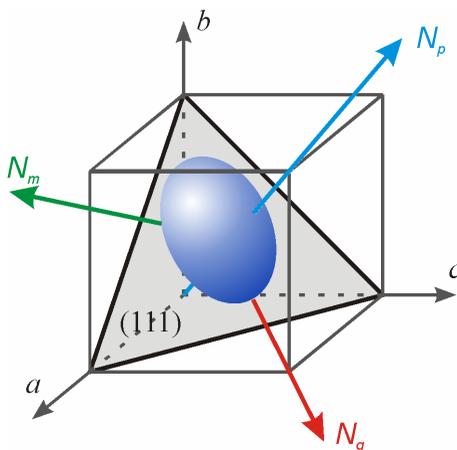


Рис. 3. Положение оптической индикатрисы фотонно-кристаллической пленки опала относительно кристаллической ГЦК-структуры. Направление послойного роста пленки совпадает с осью  $N_g$ .

В **третьей главе** рассмотрена зависимость оптических свойств фотонно-кристаллических пленок опала от внешних условий – температуры и влажности, показано, что опалы являются перспективными матрицами для создания композитных материалов, разработан новый тип датчика относительной влажности.

Свойства фотонно-кристаллических матриц опала слабо зависят от внешних условий. В частности, от окружающей температуры и влажности. Температурные изменения приводят к линейному расширению, которое мало для кремнезема. Слабая зависимость положения стоп-зоны от относительной влажности объясняется капиллярной конденсацией воды на поверхности МСЧК. Учитывая высокую пористость, фотонно-кристаллической пленки опала представляют перспективную матрицу для создания композитов с функциональными материалами. Такие композиты слабо зависят от внешних условий, но могут проявлять сильную зависимость оптических свойств при изменении целевого воздействия.

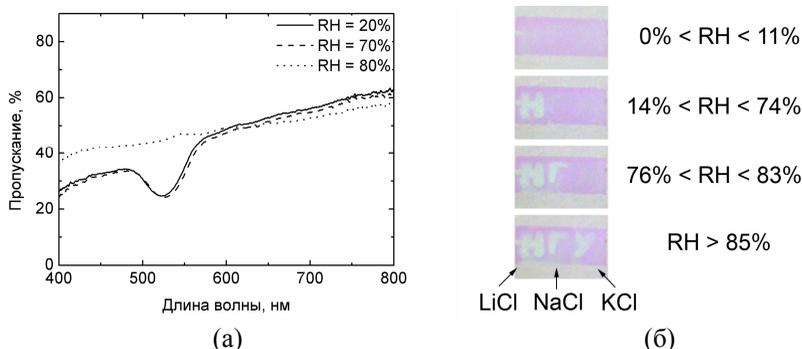


Рис. 4. (а) Изменение пропускания фотонно-кристаллической пленки опала с нанесенной солью NaCl при увеличении относительной влажности с 20% до 80%. (б) Фотографии фотонно-кристаллической пленки опала при различной относительной влажности воздуха (RH). На различные области пленки нанесены соли LiCl (в виде буквы Н), NaCl (Г), KCl (У).

Фотонно-кристаллические пленки опала приобретают сильную чувствительность к относительной влажности воздуха при их инфильтрации растворами гигроскопичных солей. Вследствие гигроскопических свойств некоторые соли при превышении порогового значения влажности переходят в насыщенные водные растворы. При подборе требуемых параметров инфильтрации матрицы опала переход соли в насыщенный раствор сопровождается исчезновением стоп-зоны, что можно наблюдать визуально и на оптических приборах (рис. 4). Данный процесс обратим, при снижении влажности пленка опала приобретает свои первоначальные свойства. Такой датчик характеризуется высокой стабильностью, поскольку водные растворы солей часто используют для поверки существующих электронных гигрометров, и позволяет регистрировать изменение относительной влажности с точностью до 2%. Для непрерывного измерения относительной влажности во всем диапазоне, имея лишь ограниченный набор солей, необходимо производить нагрев и охлаждение фотонно-кристаллической пленки с последующим перерасчетом полученных значений.

В четвертой главе исследованы три новых красителя пирроцианинового ряда. Нанокompозиты пирроцианиновых красителей и силоксановых олигомеров обладают флуоресценцией в растворе и сухом виде. Нанесенные в виде тонких пленок три красителя селективно реагируют с первичными алифатическими аминами, формируя пиридоцианиновые красители (рис. 5). В случае реакции с другими аминами (например, аммиаком или *n*-толуидином) пиридоцианиновые красители не формируются, у продуктов реакции флуоресценции зарегистрировано не было. Измерены спектры

флюоресценции и квантовые выходы пирилоцианиновых и соответствующих пиридоцианиновых красителей. Выбран наиболее перспективный краситель для детектирования аминов в низких концентрациях. Наибольший интерес представляло детектирование аминов в газовой фазе, при этом многие результаты сохранялись при проведении реакций в растворах.

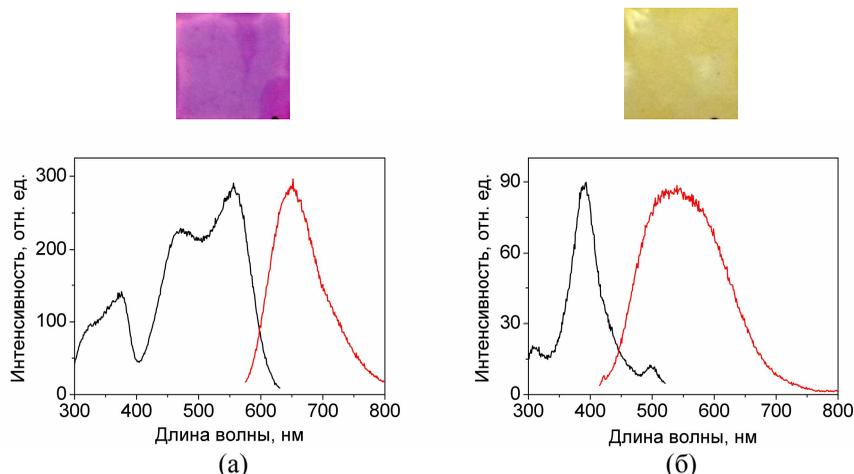


Рис. 5. (а) Спектры возбуждения и флюоресценции пирилоцианинового красителя с условным названием РС-3 и (б) производного от него после реакции с *n*-бутиламином пиридоцианинового красителя. Сверху приведены фотографии пленок красителей.

Исследовано влияние подложки на интенсивность сигнала флюоресценции пирилоцианинового красителя в матрице кремнезема. Рассмотрены три типа подложек: стекло, фотонно-кристаллическая пленка опала, анодированный алюминий. Стекло использовалось как реперный образец. Интенсивность флюоресценции красителя на стекле линейно росла в зависимости от толщины нанесенной пленки и при малых толщинах была ниже, чем на фотонно-кристаллической пленке опала и анодированном алюминии. На фотонно-кристаллической пленке опала и анодированном алюминии сигнал флюоресценции нелинейно зависел от количества нанесенного красителя и с ростом концентрации проявлялся эффект насыщения (рис. 6). Скорее всего, такая зависимость объясняется концентрационным тушением флюоресценции красителя. Вследствие пористой структуры на опале и анодированном алюминии при малых концентрациях красителя тушения не наблюдается. При этом пористость анодированного алюминия может сильно варьироваться в зависимости от условий получения. В данном случае толщина анодированного слоя составляла 40-65 мкм. Пористость фотонно-кристаллической пленки опала ограничена методами

получения. МПМ удавалось получать пленки толщиной до 5 мкм. На рис. 6 приведены результаты измерения флюоресценции красителя, нанесенного на фотонно-кристаллическую пленку опала толщиной 2 мкм.

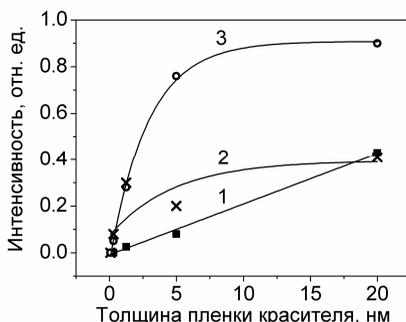


Рис. 6. Интенсивность флюоресценции пленок пирилоцианинового красителя РС-3 на различных подложках (1 – стекло, 2 – фотонно-кристаллическая пленка опала, 3 – анодированный алюминий) в зависимости от толщины.

Слой анодированного алюминия обладает большим рассеянием, и наблюдение флюоресценции было возможно только при использовании отрезающих светофильтров для подавления возбуждающего излучения. В случае опалов стоп-зона может использоваться для углового разделения возбуждающего излучения и флюоресценции. В итоге было показано селективное детектирование паров *n*-бутиламина концентрацией десятикратно меньшей, чем ПДК для человека, при использовании красителей пирилоцианинового ряда нанесенных на фотонно-кристаллическую пленку опала.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено наличие оптической анизотропии у фотонно-кристаллических пленок, полученных широко применяемыми методами: подвижного мениска и гравитационной укладки. Установлено, что анизотропия формируется вследствие вытягивания кристаллической структуры вдоль действия некомпенсированных сил в момент получения пленок. Направление и величина деформации кристаллической структуры зависят от вектора приложенной силы. Разработана методика численного определения интегральных по объему поляризационных особенностей в ФК.
2. На примере опалов показано, что поляризационные свойства трехмерных ФК можно описывать в терминах классической кристаллооптики. Величина показателя преломления в зависимости от направления распространения света описывается оптической индикатрисой. Симметрия кристаллической решетки описывается сингонией.
3. Установлено, что фотонно-кристаллические пленки опала являются перспективными матрицами для создания функциональных нанокompозитов для устройств фотоники и оптических датчиков. На примере инфильтрации фотонно-кристаллической матрицы опала гигроскопическими солями создан колориметрический датчик влажности, обладающий высокой стабильностью и не требующий калибровки.
4. Изучены оптические свойства трех новых нанокompозитов на основе силиконовых олигомеров и пирилоцианиновых красителей, которые селективно реагируют с первичными алифатическими аминами с характерным изменением спектров флуоресценции. Использование фотонно-кристаллических пленок опала в качестве матрицы для нанокompозитов позволяет повысить чувствительность детектирования аминов в 10 раз по сравнению со стеклянной подложкой. Показана возможность детектирования паров *n*-бутиламина концентрацией меньшей, чем ПДК для человека, при использовании пирилоцианиновых красителей в наноразмерной матрице опала.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Чубаков В.П., Чубаков П.А., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В. Люминесцентное детектирование паров первичных алифатических аминов в низких концентрациях хромофорами пирилоцианинового ряда // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – №. 7-8. – С. 30-34.
2. Чубаков В.П., Чубаков П.А., Плеханов А.И. Датчик влажности на основе фотонно-кристаллической пленки опала // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – № 9-10. – С. 59-61.
3. Плеханов А.И., Чубаков В.П., Чубаков П.А. Поляризационная анизотропия монокристаллических пленок опала // ФТТ. – 2011. – Т.53. – вып.6. – С.1081-1087.
4. Пат. RU147599 Российская Федерация, МПК G 01 W 1/11. Чувствительный элемент для измерения влажности воздуха / Чубаков В.П., Чубаков П.А.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИАиЭ СО РАН. - № 2014129045/28; заявл. 15.07.2014; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 31. – 2 с.
5. Chubakov V.P. Sensor based on luminescent composites of pyrylocyanine dye for detection of amine-type reagents // Russian-British workshop on new advanced materials and systems for photonics and sensors. – 17-20 march 2014. – Novosibirsk. – P.13.
6. Чубаков В.П., Чубаков П.А., Плеханов А.И. Датчик влажности на основе фотонно-кристаллических пленок опала // Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур». – 5-9 сентября 2011. – Черноголовка. – С.165.
7. Чубаков В.П. Датчик влажности на основе фотонных кристаллов // XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». – 16-20 апреля 2011. – Новосибирск. – С.137.
8. Чубаков В.П., Чубаков П.А., Плеханов А.И. Оптическая анизотропия монокристаллических пленок опала // Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 09. – 6-8 октября 2009. – Москва. – С. 106-108.
9. Плеханов А.И., Чубаков В.П., Чубаков П.А. Поляризационная анизотропия монокристаллических пленок опала // Международная конференция «Органическая нанофотоника» (ICON-Russia 2009). – 21-28 июня 2009. – Санкт-Петербург. – С.153.
10. Чубаков В.П. Исследование монокристаллических пленок опала эллипсометрическим методом // XLVII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». – 11-15 апреля 2009. – Новосибирск. – С.88.

11. Чубаков В.П. Поляризационная анизотропия монокристаллических пленок опала, Международная студенческая конференция «Оптика и фотоника» OSA & SPIE. – 10-11 ноября 2008. – Новосибирск. – С.28-29.
12. Чубаков В.П. Исследование азимутальной анизотропии в фотонных кристаллах, XLVL Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». –26-30 апреля 2008. – Новосибирск. – С.136-137.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Letters.* – 1987. – V. 58. – № 20. – P. 2059-2062.
2. Sakoda K. *Optical Properties of Photonic Crystals.* – Springer-Verlag. – 2001. – 253 P.
3. Lopez C. Material aspects of photonic crystals // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – № 20. – P. 1679-1704.
4. Waterhouse G.I.N., Waterland M.R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26. – P. 356–368
5. Vlasov Y.V., Bo X.-Zh., Sturm J.C., Norris D.J. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals // *Nature* – 2001. –V. 414. P. 289-293.
6. Woodcock L.V., Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures // *Nature.* – 1997. – V. 385 – P. 141-143.
7. Bolhuis P.G., Frenkel D., Mau Siun-Choun, Huse D. A. Entropy difference between crystal phases // *Nature.* – 1997. – V. 388. – P. 235-236 (1997).
8. Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур // *Российские нанотехнологии.* – 2006. – Т. 1. – С. 233-239.
9. Кавтрева О.А., Анкудинов А.В., Баженова А.Г., Кумзеров Ю.А., Лимонов М.Ф., Самсуев К.Б., Селькин А.В. Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // *ФТТ.* – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 674-680.