

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Автоматики и электрометрии»
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИАиЭ СО РАН)

На правах рукописи

Чубаков Вячеслав Павлович

**Фотонно-кристаллические пленки опала как матрицы оптических
композитных материалов**

01.04.05 – «Оптика»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Плеханов Александр Иванович

Новосибирск – 2016

Оглавление

Оглавление.....	2
Введение.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Особенности получения опаловых матриц.....	14
1.2 Функциональные нанокompозиты на основе опаловых матриц.....	23
1.3. Выводы по 1-й главе.....	33
ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОПАЛА.....	34
2.1 Микроструктурные и оптические свойства фотонно-кристаллических пленок опала.....	35
2.2 Азимутальные измерения пропускания света фотонно-кристаллическими пленками опала в скрещенных поляризаторах.....	39
2.3 Исследование фотонно-кристаллических пленок опала методом спектральной эллипсометрии.....	43
2.4 Изучение оптической индикатрисы фотонно-кристаллических пленок опала методом коноскопии.....	47
2.6 Выводы по 2-й главе.....	54
ГЛАВА 3. ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ.....	55
3.1 Зависимость положения стоп-зоны фотонно-кристаллических пленок опала от температуры и относительной влажности.....	57
3.2 Зависимость положения стоп-зоны фотонно-кристаллических пленок опала инфильтрованных гигроскопическими солями от относительной влажности.....	59
3.3 Выводы по 3-й главе.....	62
ГЛАВА 4. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ КРАСИТЕЛЯМИ ПИРИЛОЦИАНИНОВОГО РЯДА.....	63
4.1 Пирилоцианиновые красителями с наноструктурами кремнезема.....	64
4.2 Чувствительность детектирования н-бутиламина.....	70
4.3 Выводы по 4-й главе.....	74
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	75
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	76
Публикации автора по теме диссертации.....	83
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	85
Приложение А. Метод эллипсометрии.....	85

Приложение Б. Таблица равновесных значений влажности над поверхностью насыщенных растворов солей	89
Приложение В. Расчет относительной и абсолютной влажности	93

Введение

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 обрабатываемой информации, а также использование оптоэлектронных комплектов для 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, характеризующиеся периодическим изменением диэлектрической проницаемости либо периодическими неоднородностями на размерах, сравнимых с длиной волны света. По характеру модуляции фотонные кристаллы обычно делят на три типа: одномерные, двумерные и трехмерные. Например, в одномерных фотонных кристаллах диэлектрическая проницаемость изменяется вдоль одного выделенного направления. Уже существуют различные материалы, нашедшие широкое применение в оптике, которые относятся к одномерным фотонным кристаллам: интерференционные фильтры и диэлектрические зеркала, состоящие из множества параллельных слоев с различными показателями преломления; дифракционные решетки, представляющие собой совокупность периодических регулярных штрихов. В двумерных и трехмерных (3D) фотонных кристаллах диэлектрическая проницаемость изменяется в двух и трех независимых направлениях, соответственно.

Возросший в последние годы интерес к фотонным кристаллам, как к новому классу материалов, связан с развитием методов их получения. Это позволило расширить тип используемых материалов и структур, составляющих фотонный кристалл, а также получать образцы высокого качества с прогнозируемыми свойствами.

Вследствие дифракции на периодической структуре фотонного кристалла прохождение излучения с некоторыми частотами подавлено [1,2]. Таким образом, по аналогии с распространением носителей зарядов в полупроводниках, у фотонных кристаллов наблюдается зонная структура для прохождения электромагнитного излучения. В энергетическом спектре пропускания имеется запрещенный для распространения диапазон частот – стоп-зона. При этом необходимо отметить, что реализация полной запрещенной зоны возможна только в 3D фотонных кристаллах. Термин полная означает, что запрещенная зона реализуется для

произвольной ориентации волновых векторов, т.е. для фотонов, распространяющихся в произвольном направлении.

Если в регулярной структуре фотонного кристалла создать какой-либо дефект [2], то это приведет к нарушению периодического изменения диэлектрической проницаемости. Таким образом, можно получить условия для локализации излучения внутри данного дефекта, что используется в волноводах [3-5] и микрорезонаторах [6]. На основе явлений, связанных с локализацией света и структурой фотонных кристаллов планируется модернизация существующих, а также создание принципиально новых оптических устройств таких, как: низкопорговые лазеры, волноводы с малыми потерями, суперлинзы и суперпризмы. При этом 3D кристалл представляет собой наиболее общий случай по характеру наблюдаемых явлений и далее преимущественно он рассматриваются в данной работе.

Наноразмерные регулярные структуры, аналогичные природному благородному опалу, активно исследуются и используются как более простой и дешевый способ получения 3D ФК по сравнению с литографией и голографической литографией [7]. Опалы прозрачны от УФ до ближней ИК-области спектра. Использование опала в качестве реплики позволяет получать инвертированные ФК структуры из различных материалов [8]. 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 ФК на основе опала является тонкая пленка оптического качества, сформированная на широком поддерживающем субстрате. Одно из ключевых преимуществ использования ФК пленок опала, заключается в том, что они могут быть получены различными методами самосборки, допускающими дальнейшее масштабирование [9].

Цель данной работы состояла в систематическом изучении оптических свойств фотонно-кристаллических пленок опала и нанокompозитов 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 нанокompозитов;
- анализ методов функционализации фотонных кристаллов для получения композитных материалов с заданными откликом на внешнее воздействие;
- изучение возможности применения полученных нанокompозитов 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 нанокompозитов 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.

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.

На защиту выносятся:

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 анизотропную 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 нанокомпозитов 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.

Достоверность полученных результатов подтверждается систематическим характером проведенных исследований и разработок; анализом и учетом возможных источников погрешностей; использованием современных технологических и экспериментальных методов исследования; непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов и их согласованностью с результатами других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались и докладывались на 8 конференциях и семинарах: Russian-British workshop on new advanced materials and systems for photonics and sensors, (Novosibirsk, 2014), Всероссийская конференция «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка, 2011), XLVL, XLVII и XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск,

Россия 2008, 2009, 2011), Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 09 (Москва, 2009), Международная конференция «Органическая нанофотоника» ICON-Russia 2009 (Санкт-Петербург, 2009), Международная студенческая конференция «Оптика и фотоника» OSA & SPIE (Новосибирск, 2008).

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

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 пирроцианиновых красителей и нанокompозитов 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 получены д.г.-м.н. Д.В. Калининым ИГМ СО РАН. Пирроцианиновые 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.

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.

В первой главе представлены результаты анализа современного состояния исследований оптических свойств и структуры 3D фотонных кристаллов, полученных методами самосборки, а также функциональных нанокомпозитов на их основе.

Во второй главе представлены результаты исследования внутренней микроструктуры и оптических свойств, используемых в данной работе ФК пленок опала, а также измерения оптической анизотропии ФК пленок опала, полученных широко применяемыми методами подвижного мениска и гравитационной укладки.

В третьей главе представлена разработка оптического колориметрического датчика относительной влажности на основе композитов пленок опала и гигроскопических солей.

В четвертой главе представлены результаты исследования оптических свойств нанокомпозитов на основе силоксановых олигомеров и пирилоцианиновых красителей, изучена возможность их использования для селективного детектирования аминов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Изучение распространения света в периодических материалах и структурах на протяжении десятилетий является активно исследуемой областью в оптике и оптоэлектронике. Использование данных материалов позволяет управлять направлением распространения света и многократно увеличивать эффективную длину взаимодействия света с веществом. На основе таких материалов уже создано несколько устройств, имеющих большое значение в оптике: дифракционные решетки, просветляющие покрытия, диэлектрические зеркала, интерференционные светофильтры и фотонно-кристаллические оптические волокна (представленные лишь несколько лет назад). В последние годы наблюдается рост количества исследований в этом направлении в связи с развитием методов получения микро- и наноструктурированных материалов. На примере рассмотренных приложений можно отметить, что особый интерес представляет случай, когда характерный период изменения диэлектрической проницаемости сравнимым с длиной волны падающего электромагнитного излучения, к настоящему времени такие материалы получили общее обозначение фотонные кристаллы (ФК). В зависимости от количества независимых направлений модуляции диэлектрической проницаемости рассматривают одномерные (1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D) ФК (рис.1).

Появление ФК материалов в оптоэлектронике открывает перспективы для создания миниатюрных интегральных оптических логических устройств. В действительности распространение света в ФК часто рассматриваются по аналогии с распространением электронов в полупроводниковых материалах. Возможность создания логических устройств на основе полупроводников связана с наличием разрешенных и запрещенных энергетических зон для распространения электронов. Зонная структура формируется вследствие взаимодействия движущихся электронов в периодической структуре атомов. В ФК кристаллическая структура формируется периодическим изменением диэлектрической проницаемости, которая, при выполнении ряда условий, также может формировать запрещенные и разрешенные зоны для распространения фотонов определенных энергий. Поэтому для описания ФК вводят такие концепции, как обратное пространство, теорема Блоха и зона Бриллюэна [2, 11]. При этом нельзя говорить о полном соответствии. Для численного описания распространения электронов в полупроводниковых материалах рассматривают волны де Бройля, являющихся скалярной величиной и описываемые уравнением Шредингера. Для распространения света в ФК рассматривают электромагнитное поле, являющиеся векторной величиной и описываемое уравнениями Максвелла.

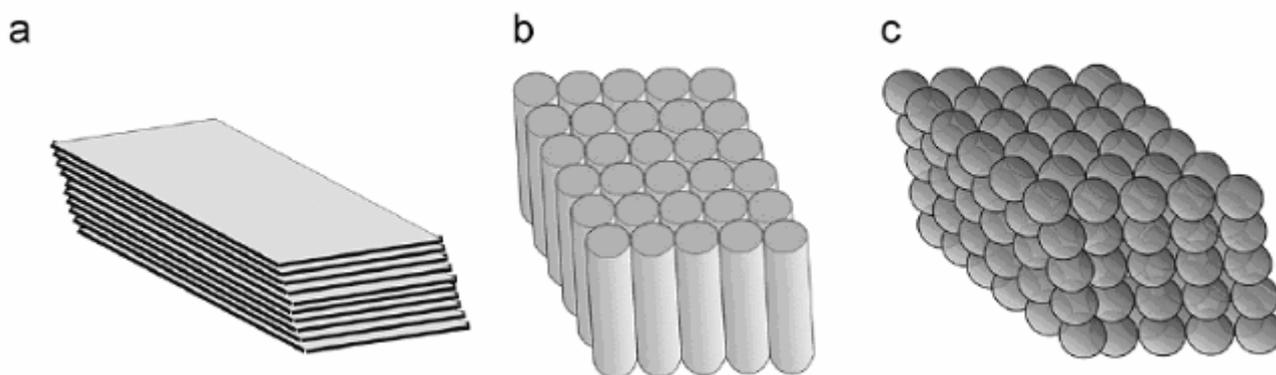


Рис. 1. Схематическая иллюстрация (а) одномерных (1D), (б) двумерных (2D) и (в) трехмерных (3D) фотонных кристаллов [10].

При рассмотрении ФК вводятся понятия (полной) фотонной запрещенной зоны и стоп-зоны. Вследствие дифракции падающего электромагнитного излучения на периодических плоскостях ФК, для определенных частот будет наблюдаться высокий коэффициент отражения, распространение таких электромагнитных волн внутри ФК будет подавлено. Полная фотонная запрещенная зона – это область частот электромагнитного излучения произвольной поляризации, распространение которых невозможно в любом направлении [1, 12]. Полная фотонная запрещенная зона реализуется только в 3D ФК при выполнении требуемых условий симметрии и необходимого диэлектрического контраста материалов составляющих ФК. При этом материалы должны быть оптически прозрачными. Исходя из расчетов, наименьший контраст показателя преломления $\delta n > 2$, возможен при использовании ФК с кристаллической структурой алмаза, что представляет сложности, поскольку наиболее часто используют образцы, структура которых аналогична опалу и имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку. Для ГЦК структуры контраст показателя преломления должен составлять $\delta n > 2.8$ [13]. К настоящему времени не было получено образцов с полной фотонной запрещенной зоной для видимого света, что связано с ограниченностью существующих методов получения. Поэтому вводится понятие стоп-зоны, которое соответствует области частот электромагнитного излучения, распространение которого подавлено лишь в определенном направлении. Наличие стоп-зоны и характерно для всех ФК.

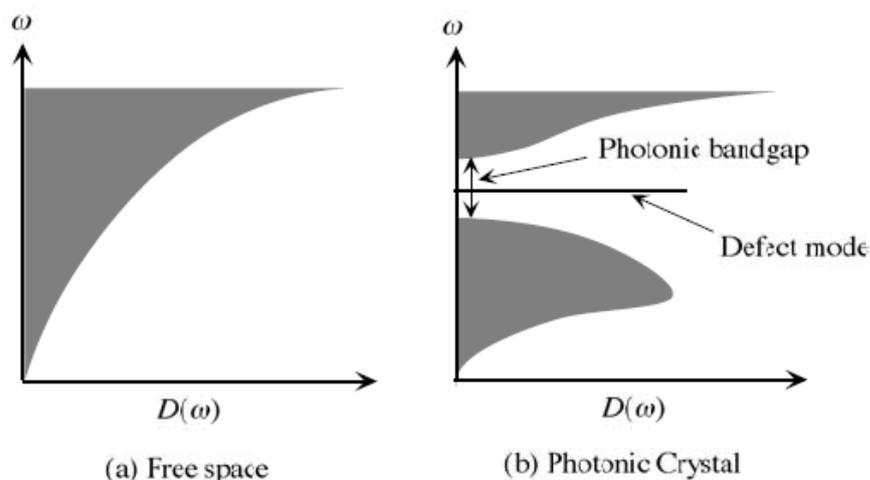


Рис. 2. Схематическая иллюстрация плотности состояний электромагнитного поля (а) в свободном пространстве (b) в ФК. В случае ФК имеется полная фотонная запрещенная зона с локализованной модой в виде дельта функции вследствие наличия дефекта [2].

Для полноценной реализации приложений необходимо создание 3D ФК с полной фотонной запрещенной зоной. При создании дефекта в кристаллической структуре такого образца, в энергетическом спектре появляется мода соответствующая данному дефекту рис. 2. Если в такой ФК поместить активную среду (например, флуоресцентный краситель или квантовые точки) с длиной волны излучения, близкой к длине волны дефектной моды, то излучение может быть усиленно вследствие увеличенной плотности состояний вблизи дефектной моды [14]. Это открывает перспективы для создания низкопорговых лазеров [15,16]. В случае если дефект будет иметь линейный протяженный размер, то возможно проектирование новых типов волноводов с малыми потерями, основанными на фотонной запрещенной зоне, а не на эффекте полного внутреннего отражения [17]. Также создание ФК с полной фотонной запрещенной расширяет возможности для создания логических оптоэлектронных устройств на их основе.

Другое важное приложение ФК – это использование их в сенсорных материалах и устройствах. Развитие технологической инфраструктуры влечет постоянно растущую потребность в новых типах сенсорах, которые активно используются в промышленности, жизнедеятельности, биомедицине и наблюдениях за окружающей средой. Сенсоры на основе ФК имеют ряд преимуществ. Чаще всего такие сенсоры имеют оптическую методику регистрации сигнала по изменению длины волны или интенсивности пропускания/отражения в области стоп-зоны. Соответственно они защищены от электромагнитных помех, а их показания могут сниматься визуально наблюдателем. За счет наноструктурированной природы таких материалов требуемая область для считывания может масштабироваться в широком диапазоне: от мкм^2 до мм^2 . Макроскопические функциональные сенсоры могут выступать в качестве

колориметрических индикаторов для визуальной регистрации. Субмикронные могут использоваться для создания миниатюрных сенсоров, а также распределенных сенсорных систем контроля большого числа параметров, например, жилых зданий и различных объектов инфраструктуры. Сенсорные системы, требующие считывания большого массива данных с малой площади, приобретают все большую востребованность в биомедицине, например, в таких приложениях как биочипы, проведение цифровой полимеразной цепной реакции, секвенирование ДНК.

Далее рассмотрим особенности получения наиболее часто используемых 3D ФК и оптические свойства нескольких функциональных нанокompозитов на их основе.

1.1 Особенности получения опаловых матриц

К настоящему времени существует множество типов ФК с различными свойствами и разработаны различные методы их получения. Необходимым свойством для отнесения материала к ФК является наличие периодической структуры, которая влияет на распространение электромагнитного излучения аналогично влиянию кристаллической решетки на распространение носителей заряда в твердом теле. Периодическая структура формирует разрешенные и запрещенные зоны для фотонов различных энергий. Если на ФК падает фотон с энергией соответствующей запрещенной зоне, то он не может распространяться и отражается. Если же энергия фотона соответствует разрешенной зоне, то он может распространяться в ФК. Таким образом, к первым исследованиям ФК можно отнести работы по изучению брэгговских зеркал, которые относятся к 1D ФК. Однако толчком к выделению ФК в новое научное направление стали первые экспериментальные работы, которые показали их возможности для управления светом. Одной из ключевых работ является эксперимент Яблоновича 1991 года [18]. В данной работе в прозрачном материале с большим показателем преломления ($n \sim 3.6$) были периодически просверлены отверстия в трех перпендикулярных направлениях. Отверстия формировали гранецентрированную кубическую решетку и, таким образом, полученный образец представлял собой 3D ФК с характерным периодом несколько миллиметров. Основным результатом работы стала экспериментальная демонстрация наличия полной запрещенной зоны у данного ФК для микроволнового электромагнитного излучения. Вслед за этими экспериментами начались активные исследования многомерных ФК.

При сравнении различных методов получения ФК обычно особое внимание уделяется двум параметрам: качеству получаемых образцов, а также возможности масштабирования процесса получения. Оба этих параметра существенным образом влияют на применимость получаемых ФК. Рассмотрим различные наиболее распространенные методы получения 1D, 2D, и 3D ФК.

Диэлектрические зеркала, интерференционные светофильтры, дифракционные решетки, относящиеся к 1D ФК, сегодня широко используются и существуют несколько методов их получения. Голографические методы и методы напыления позволяют получать образцы хорошего качества в больших масштабах, с заданными оптическими свойствами.

2D ФК также уже нашли одно из применений – фотонно-кристаллическое оптоволокно [3-5]. Обычно рассматривают 2 типа фотонно-кристаллических волокна: показатель преломления сердцевины больше эффективного показателя преломления волокна и показатель преломления сердцевины меньше эффективного показателя преломления волокна (либо полая

сердцевина). В первом случае распространение света происходит благодаря эффекту полного внутреннего отражения, как и в обычном оптоволокне. Однако благодаря оболочке удается достичь большего контраста показателя преломления между ядром и оболочкой. Во втором случае свет распространяется вдоль волокна благодаря брэгговскому отражению от оболочки вследствие фотонной стоп-зоны. Фотонно-кристаллическая оболочка расширяет возможности использования оптоволокна, позволяя передавать большие мощности излучения, допуская возможность функционализации за счет полой структуры сердцевины и оболочки, а также создания новых типов оптоволокна (одномодовое оптоволокно, оптоволокно с сильно нелинейными свойствами и т.д.). Фотонно-кристаллическое волокно массово производят вытягиванием заготовки при высокой температуре.

Другим перспективным методом для получения 2D ФК является травление. Методы фотолитографии, применяемые в полупроводниковой промышленности, позволяют легко масштабировать процесс получения таких образцов. На основе этой технологии планируется создавать интегрированные полупроводниковые оптоэлектронные чипы, где 2D ФК структура будет использоваться для управления светом.

Экспериментальное изучение 3D ФК, по сравнению с рассмотренными примерами, в большей степени ограничивается имеющимися методами их получения. Даже небольшие структурные дефекты могут приводить к рассеиванию света и существенно снижать оптическое качество получаемых образцов. Для получения 3D ФК также возможно применение методов литографии [19] и голографической литографии [20]. Однако в данном случае эти методы более трудоемкие и дорогостоящие.

Более перспективными для получения 3D ФК считаются методы самосборки, заключающиеся в самопроизвольном формировании кристаллической структуры сферическими монодисперсными коллоидными частицами. Получаемые ФК фактически являются синтетическими аналогами природных полудрагоценных минералов – опалов. Природные опалы состоят из сферических частиц кремнезема диаметром от 100 до 1000 нм уложенных в ГЦК решетку. Иризация («игра света») и качество природных опалов определяется размером бездефектных участков. Межсферическое пространство в природных опалах часто заполнено аморфным кремнеземом с небольшим содержанием воды. Для природных опалов характерно наличие поликристалличности, вследствие чего осложняется возможность их практического использования.

Методы самосборки основываются на самопроизвольном стремлении монодисперсных сферических коллоидных частиц к организации в плотно упакованную структуру в условиях равновесия. С точки зрения термодинамики это объясняется имеющимся минимумом свободной энергии у плотнейшей упаковки сферических частиц [21-23]. Частицы формируют

плотнупакованные слои параллельные поверхности роста (подложке). В зависимости от относительной ориентации эти слои организуют ГЦК решетку или гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ) рис. 3. В обеих структурах сферические частицы занимают 74% объема. Получаемая структура также может представлять собой композицию двух структур, вследствие произвольной укладки слоев частиц (например: АВАСАВ...) [24]. Стоит отметить, что минимальной свободной энергией обладает ГЦК решетка (разница в сравнении с ГПУ составляет $\sim 10^{-3} k_B T$) [21-23], поэтому, если созданы условия равновесия и отсутствует внешнее воздействие, то ее формирование наиболее вероятно.

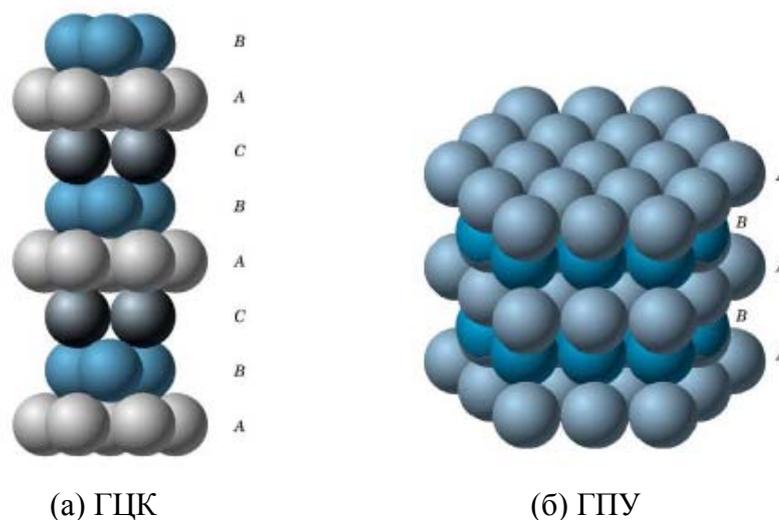


Рис. 3. (а) Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) (упаковка слоев типа АВАСАВС...), (б) гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) (упаковка слоев типа АВАВ...), сложенные из сферических монодисперсных частиц.

Существующие, на сегодняшний день, методы самосборки позволяют получать 3D ФК с сохранением кристаллической структуры на размерах до нескольких миллиметров [9], что является достаточным для их применения в ряде оптических устройств. В отличие от природных опалов, состоящих из аморфного кремнезема, синтетические могут быть сформированы из различных материалов. Наиболее часто первоначальная кристаллическая матрица формируется из коллоидных сферических частиц кремнезема, полистирола или полиметилакрилата [25-26]. Методы получения опалоподобных структур обычно содержат два основных этапа: получения наночастиц и формирование из данных частиц кристаллической структуры. Одним из основных условий получения ФК большого размера и хорошего качества методом самосборки является монодисперсность размеров составляющих его частиц.

В данной работе использовались ФК пленки опала, сформированные из монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК). Синтез МСЧК осуществляется гидролизом тетраэтоксисилана ($Si(OC_2H_5)_4$, ТЭОС) в этаноле [27]. Аммиак используется в качестве

катализатора. Концентрации ТЭОС и аммиака определяют размер получаемых частиц. Для получения частиц равного размера необходимо обеспечить одинаковые условия их синтеза во всем объеме (одновременное зарождение и равная скорость роста). Для этого весь объем реакции поддерживается при постоянной температуре. Соблюдение технологии обеспечивает дисперсию диаметров частиц в пределах 5%. После получения можно провести дальнейшее разделение частиц в соответствии с их размерами. Для этого равномерно перемешанная суспензия помещается в узкую высокую кювету, где вследствие силы тяжести большие тяжелые частицы оседают быстрее частиц меньших размеров. Вдоль направления силы тяжести формируется распределение частиц по размерам. Выбор одного слоя позволяет получать суспензию с дисперсией диаметров 2-3% [28]. В ряде работ отмечается, что получаемые частицы кремнезема, размером в сотни нанометров (~150-800 нм), состоят из отдельных глобул размером в десятки нанометров. [29]. Это дополнительно увеличивает внутреннюю пористость получаемых синтетических опалов и расширяет возможности для инфильтрации.

Синтез полимерных монодисперсных частиц для формирования ФК также описан в литературе [28, 30, 31].

К настоящему времени имеется около десятка различных методов укладки МСЧК в кристаллическую структуру. Рассмотрим особенности двух, применяемых наиболее часто: метод подвижного мениска (МПМ) (также встречается название метод вертикального осаждения) [9, 32] и метод гравитационной укладки (МГУ) (также встречается название метод седиментации) [33, 34].

В МПМ в приготовленную коллоидную суспензию МСЧК опускается смачиваемая подложка (концентрация ~0.2-0.3wt.%). Подложка ориентируется вертикально или под некоторым углом к нормали (рис. 4а). Мениск формируется в области соприкосновения суспензии, воздуха и подложки. В суспензии на МСЧК действуют силы молекулярного притяжения масс, отталкивания двойного электрического слоя и гравитационной силы [35]. При переходе из общего объема жидкости в область мениска концентрация МСЧК увеличивается за счет действия дополнительных капиллярных сил. В области, где толщина мениска становится сравнимой с диаметром частиц, вследствие действия капиллярных сил они притягиваются к подложке. Мениск также формируется между соседними частицами, укладывая их в плотную упаковку. Число формируемых слоев зависит от начальной концентрации раствора (при прочих равных условиях). Послойный рост кристалла осуществляется за счет плавного смещения мениска вдоль подложки, в направлении проекции гравитационной силы. В области сушки кристалла происходит дополнительное стягивание и упорядочивание структуры. Обычно смещение мениска вдоль подложки осуществляется за счет испарения растворителя суспензии.

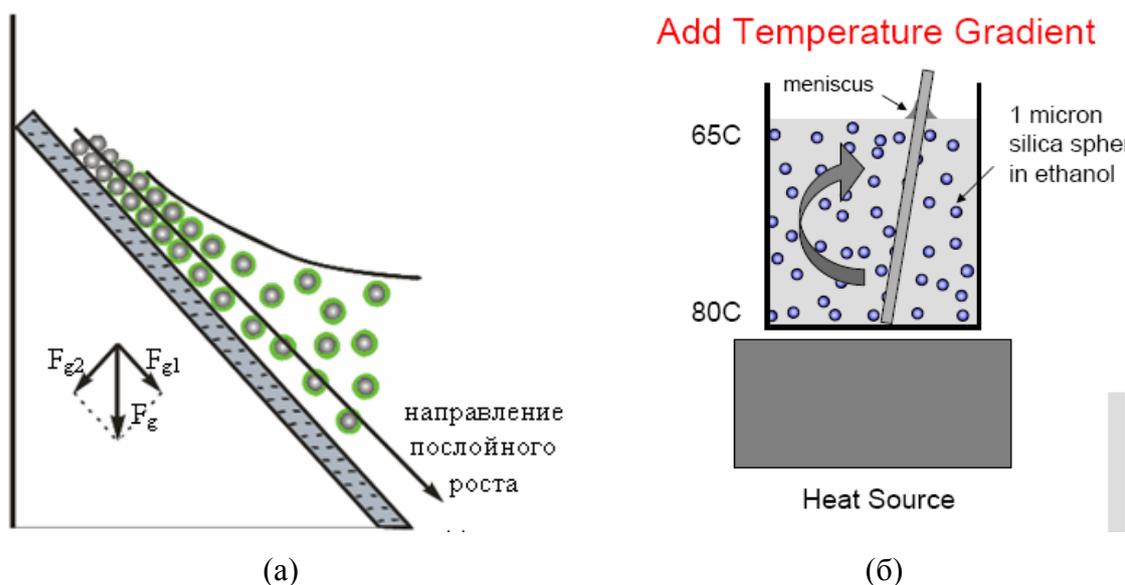


Рис. 4. Иллюстрация использования метода подвижного мениска (МПМ). (а) Схема нанокристаллизации пленок опала на твердом субстрате в области мениска суспензии МСЧК. (б) Использование температурного градиента.

Несмотря на распространенность использования МПМ имеется ряд особенностей его применения. Для равномерного формирования пленки необходимо постоянное равномерное поступление частиц в область мениска из раствора. Для этого подбираются условия такие, что испарение растворителя слабо влияет на концентрацию МСЧК. Гравитационные силы осложняют получение ФК из частиц размером более 400 нм. Частицы большего размера осаждаются на дно емкости и отсутствуют в области мениска. Добавление температурного градиента решают эту проблему и обеспечивают равномерное поступление частиц в область нанокристаллизации (рис. 4б).

Важным шагом является оптимизация приготовленной суспензии МСЧК в соответствии с выбранным методом получения пленок опала. В суспензии у синтезированных МСЧК имеется отрицательный заряд, приводящий к межчастичному взаимодействию – отталкиванию частиц. В МПМ для однородного формирования пленки необходимо его снижение, для предотвращения формирования трещин разрыва. Нейтрализация заряда осуществляется снижением рН раствора суспензии [32].

Если герметичную кювету с суспензией МСЧК оставить при нормальных условиях, то их естественная седиментация за счет гравитации будет происходить относительно долго. Если размер частиц менее 300 нм, то это займет недели, а возможно и месяцы. Поэтому в методе седиментации обычно суспензия помещается в негерметичную кювету и укладка частиц идет параллельно с испарением растворителя. В этом случае ростовые слои, формирующие кристаллографические плоскости (111), укладываются параллельно дну кюветы.

Метод седиментации позволяет получать объемные образцы большого размера. Недостатком метода седиментации является низкая упорядоченность его слоев вблизи подложки. На начальном этапе роста характерно формирование неупорядоченных областей между доменами, имеющими упорядоченную кристаллическую структуру (рис. 6а). Это происходит из-за того, что на начальном этапе на подложке одновременно формируются несколько центров кристаллизации, которые имеют произвольную пространственную ориентацию относительно друг друга. Рост кристалла вокруг каждого центра происходит независимо, и при их взаимодействии формируются разупорядоченные области. Поэтому ряд авторов отмечают, что наибольшую упорядоченность имеют слои, которые ближе к поверхности [36].



Рис.5. Схема формирования ФК пленки опала методом гравитационной укладки (МГУ) [34]. На начальном этапе формируется коацерват, далее происходит постепенное уплотнение структуры и сушка.

Частный случай метода седиментации описан в способе укладки МСЧК в ФК структуру из лиофильных суспензий (МГУ) [34]. Данным способом возможно получение тонких пленок опала толщиной 3-5 мкм (т.е. 15-30 слоев МСЧК), с большей упорядоченностью структуры. По сравнению с описанной выше методикой, в данном случае на начальном этапе происходит замена диспергирующей среды суспензии (спирта на ДМСО) для придания ей лиофильных свойств. При этом исчезает электрический слой вокруг частиц и силы электростатического отталкивания их ионных атмосфер. В итоге оболочка ДМСО формируемая вокруг частиц препятствует непосредственному соприкосновению частиц, но не препятствует их сближению. После подготовки тонкий слой суспензии (~0.1 мм) наносится на чистую смачиваемую подложку. В пленке суспензии под действием гравитационного осаждения формируется коацерват с предварительным упорядочиванием МСЧК (рис. 5). Далее во время сушки

происходит дальнейшее упорядочивание и сжатие пленки за счет действия сил поверхностного натяжения и капиллярных сил.

Методы подвижного мениска, седиментации и их различные модификации являются основными способами получения синтетических опаловых матриц. Практическое использование получаемых образцов зависит от наличия дефектов. Для сохранения структуры на большом масштабе необходима высокая монодисперсность используемых сферических частиц. Типичным дефектом ФК, получаемых методами самосборки, являются точечные дефекты, заключающиеся в отсутствии (вакансии) частицы рис. 6б. Обычно точечные дефекты не приводят нарушению общей структуры кристалла. Другой более серьезный тип дефектов – микротрещины, которые могут быть протяженностью до нескольких десятков размеров частиц. Снизить вероятность формирования микротрещин возможно предварительной подготовкой суспензии для регулировки сил взаимодействия МСЧК. Снижение взаимодействия решается введением поверхностно-активных веществ, адсорбция которых на поверхности МСЧК приводит к лиофилизации суспензии и увеличению пластичности формируемых кристаллов [37].

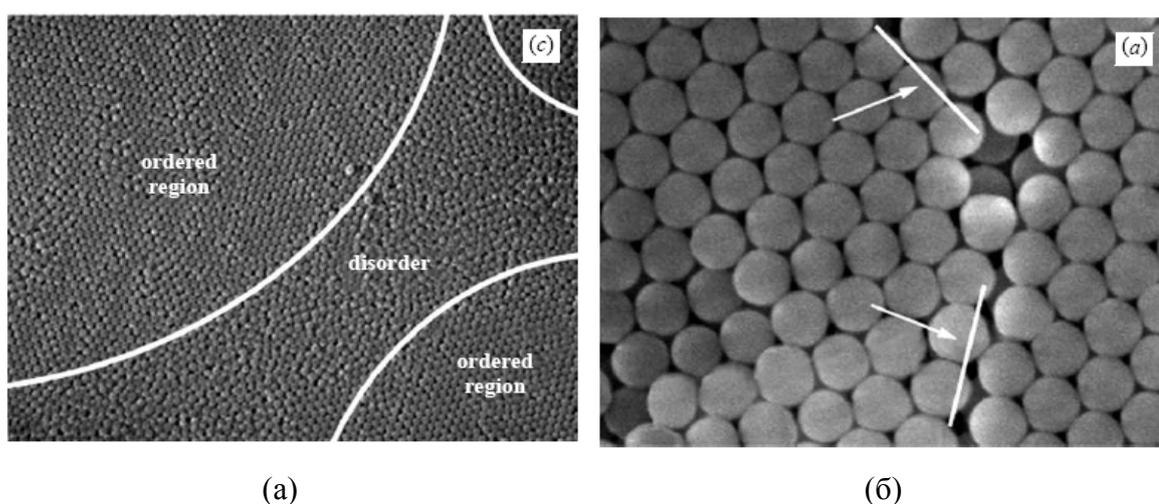


Рис. 6. Дефекты упаковки ГЦК структуры, состоящей из сферических частиц, получаемые при использовании методов самосборки. (а) Домены и неупорядоченные области характерны для синтетических опалов, полученных методом седиментации. Домены формируются в случае одновременного зарождения нескольких центров кристаллизации. (б) Вакансия МСЧК (отсутствие частицы) и микротрещины (отмечены стрелками) [28].

Термическая обработка ФК

После получения ФК методами самосборки возможна их дальнейшая термическая обработка - отжиг. Обычно это делается для решения двух задач. Первая задача – удаление содержащейся в образце воды и различных остаточных органических соединений. Такая обработка может проводиться часами в несколько этапов: для удаления жидкости удерживаемой капиллярными силами в пористой структуре и для удаления химически связанной воды. Вторая решаемая задача - это упрочнение образцов за счет спекания сферических частиц. Необходимо отметить, что такая процедура упрочнения приводит к деформации глобул и всей структуры [38].

Инвертированные опалы.

Часто ФК, получаемые методами самосборки, являются лишь репликой для получения инвертированных опалов. В отличие от опалов, состоящих из регулярно уложенных сферических частиц, инвертированные опалы состоят из регулярно расположенных сферических пустот, окруженных жестким каркасом [36, 39]. Получение инвертированных опалов сводится к заполнению реплики выбранным материалом и последующим ее удалением. Использование инвертированных опалов существенно расширяет возможности для модификации фотонных структур. Наноккомпозиты на основе инвертированных опалов могут состоять из различных материалов [8] и, соответственно, обладать существенно большим контрастом показателя преломления, чем исходные опаловые матрицы. Это открывает дополнительные возможности для создания ФК с полной фотонной запрещенной зоной. К недостаткам инвертированных опалов является низкая механическая прочность. Одна из методик упрочнения сводится к приложению давления на полученные инвертированные опалы. Это упрочняет образцы, но приводит к смещению стоп-зоны и также деформации структуры [40, 41].

Анизотропия распространения света в ФК, двулучепреломление.

От совершенства ФК зависит возможность их практического применения. За последнее время появилось много публикаций посвященных исследованию оптических и структурных свойств 3D ФК [38, 42-45]. Несмотря на постепенное развитие и совершенствование методов самосборки, во многих работах отмечается анизотропия распространения света. На сегодняшний день существует достаточно мало простых способов, позволяющих оценить качество получаемых образцов. Наиболее точные данные дает анализ изображений сколов получаемых на электронном или атомно-силовом микроскопе. Однако достаточно трудоемко

таким образом охарактеризовать несколько объемных образцов, а такой анализ не является неразрушающим. Поэтому наиболее часто о качестве получаемых ФК судят по спектрам пропускания и отражения в области стоп-зоны и рассеянию света на его поверхности.

В работе [43] исследовалась азимутальная анизотропия распространения света в тонких пленках опала. Используемые образцы были получены МПМ без дальнейшего отжига. В результате измерения коэффициента пропускания ФК пленок при больших углах падения света регистрируются особенности спектра, которые не описываются используемой теорией распространения света в зонной структуре опала. Измерения при нормальном падении света в скрещенных поляризаторах не выявили наличия поляризационных эффектов в образцах. В качестве причин анизотропии указывается возможная недостаточная точность используемой дифракционной модели для описания распространения света в ФК с большим значением контраста показателя преломления, а также отличием симметрии упаковки сфер в ФК пленках опала от ГЦК решетки.

В работах [44, 45] отмечают наличие оптических осей и слабого двулучепреломления ($\Delta n \sim 2 \cdot 10^{-4}$) в образцах опалов, полученных МПМ и МГУ. Существование двулучепреломления объясняется напряжениями внутри опала и несовершенством его структуры.

Показатель преломления и двулучепреломление всех кристаллических структур описывается эллиптической поверхностью – оптической индикатрисой. Оптическая индикатриса полностью задает значение показателя преломления в зависимости от направления и поляризации падающего света. В зависимости от сингонии кристалла определяется тип и ориентация индикатрисы. Таким образом, при выявлении наличия двулучепреломления в ФК необходимо производить измерение его оптической индикатрисы, что поможет не только полностью характеризовать его оптические свойства, но и деформацию кристаллической структуры.

1.2 Функциональные наноконпозиты на основе опаловых матриц

Наноконпозиты на основе ФК с перестраиваемой длиной волны стоп-зоны представляют повышенный интерес в связи с возможностью их использования в различных оптических приложениях. В настоящем обзоре рассмотрим в основном случаи, касающиеся использования опалоподобных структур. Численно оценить зависимость положения стоп-зоны от параметров ФК можно рассмотрев условие интерференции двух падающих на него лучей [46].

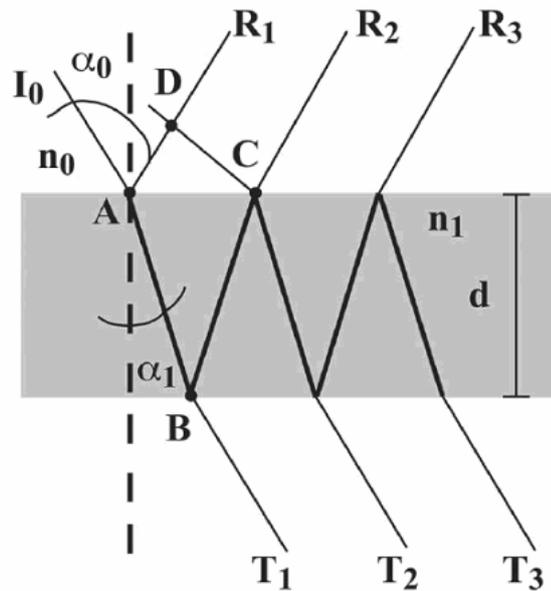


Рис. 7. Схематическая иллюстрация суперпозиции преломленного и отраженного лучей света от ФК составляющих интерференционную картину [47].

Так как $AB=BC$, то разность хода лучей R_1 и R_2 составит (см. рис.7):

$$G = 2n_1 \overline{AB} - n_0 \overline{AD} = 2n_1 \left(\frac{d}{\cos \alpha_1} \right) - n_0 \left[\left(\frac{d}{\cos \alpha_1} \right) \frac{n_0}{n_1} \sin^2 \alpha_0 \right]$$

Применяя закон Снеллиуса:

$$n_0 \sin \alpha_0 = n_1 \sin \alpha_1$$

и тригонометрические формулы получим:

$$G = 2n_1 d \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_1^2} \sin^2 \alpha}$$

Максимум интерференции в отраженном свете будет наблюдаться, если разность хода равна целому числу длин волн:

$$G = m\lambda = 2n_1 d \sqrt{1 - \frac{n_0^2}{n_1^2} \sin^2 \alpha}$$

В случае $m = 1$

$$\lambda = 2d \sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2 \alpha} \quad (1)$$

Полученное уравнение аналогично условию Вульфа-Брэгга для максимумов дифракции рентгеновского излучения, рассеянного на кристалле. Периодические плоскости ФК являются аналогом периодически расположенных атомов в кристаллах.

Для опалов и инвертированных опалов вводится понятие эффективного показателя преломления, который вычисляется через взвешенное среднее арифметическое диэлектрических проницаемости сфер ($n_{spheres}^2$) и межсферического пространства ($n_{background}^2$):

$$n^2 = n_{eff}^2 = f n_{spheres}^2 + (1-f) n_{background}^2$$

где весом является f – объемный фактор заполнения сферами, равный $f = 0.74$ для ГЦК структуры. В случае кремнезема

$$n_{SiO_2} = 1.46, n_{Air} = 1.0, n_{eff} = 1.356$$

Межплоскостное расстояние кристаллической решетки d для ГЦК структуры может быть вычислено:

$$d_{hkl} = \frac{D\sqrt{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

где D – диаметр сфер, а h, k, l – индексы Миллера кристаллографических плоскостей. Соответственно для семейства плоскостей $\{111\}$ получим:

$$d_{hkl} = D\sqrt{\frac{2}{3}} = 0.816D$$

$$\lambda = 1.633D \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

Полученное уравнение не рассматривает некоторые детали (например, такие как взаимодействие падающего и рассеянного с поверхности ФК света), однако, оно с хорошей точностью предсказывает спектральное положение максимума отраженного света и часто используется в литературе для описания опалоподобных структур. Из уравнения (2) видно, что положение стоп-зоны в основном определяется тремя параметрами (рис. 8):

- 1) эффективным показателем преломления (показателем преломления сфер и межсферического пространства);
- 2) постоянной решетки (определяющейся диаметром сфер и расстоянием между ними);
- 3) фактором заполнения (соотношения объемов сфер и межсферического пространства).

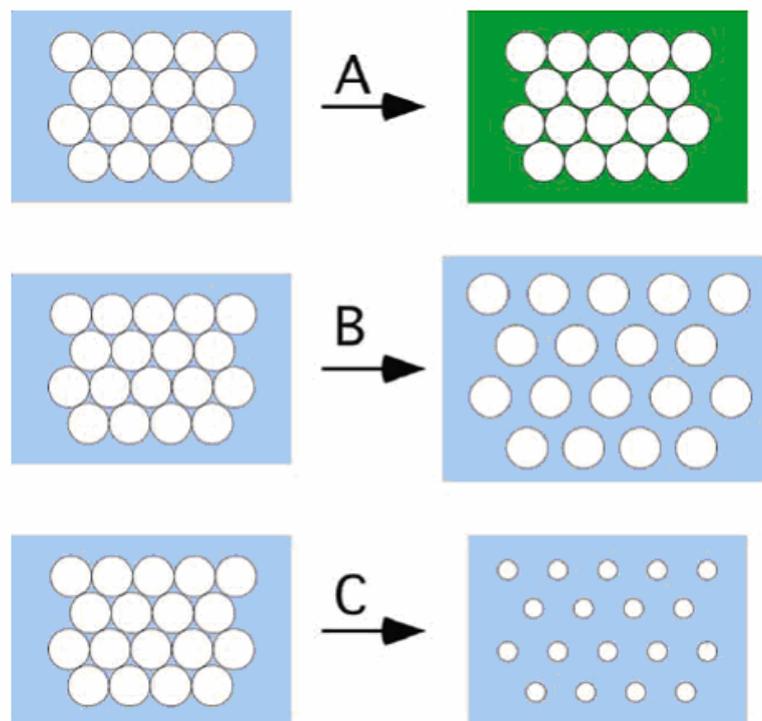


Рис. 8. Положение стоп-зоны в ФК опале зависит от трех параметров: (А) эффективного показателя преломления; (В) постоянной решетки; (С) фактора заполнения.

Многие принципы создания функциональных нанокompозитов на основе опаловых матриц с перестраиваемой длиной волны стоп-зоны основывается на зависимости одного или нескольких рассмотренных параметров от внешних условий.

Несмотря на достаточно большое количество типов сенсоров и функциональных нанокompозитов, созданных на основе ФК, среди них можно выделить группы, которые основываются на схожем физическом или химическом принципе.

ФК как матрица для гидрогелей

Гидрогели представляют собой группу полимерных материалов, имеющих гидрофильную структуру способную поглощать и содержать большое количество воды (более 90%). Термин гидрогель появился в 1894 году [48]. Первые гидрогели были найдены в окружающей среде. К природным гидрогелям можно отнести желатин и различные полисахариды (крахмал, альгинат, агароза). К настоящему времени гидрогели представляют собой широкий класс материалов, которые в последние 50 лет активно изучаются и используются в различных приложениях. Одно из направлений в исследовании гидрогелей – это создание новых типов синтетических гидрогелей, которые обладают новыми или улучшенными свойствами (например, более продолжительный срок службы, более прочные на разрыв, более стойкие к температурным перепадам и различным растворителям, большая

способность поглощения воды). Гидрогели используются в гигиенических изделиях, сельском хозяйстве, пищевых добавках, обезвоживающих системах, ламинировании, в системах доставки медицинских лекарств, фармацевтических препаратах, биомедицинских приложениях, перевязочных материалах и искусственных тканях, биосенсорах и др. Некоторые типы гидрогелей относят к функциональным материалам, которые могут сильно изменять свой объем при воздействии физических факторов: температура, электрические и магнитные поля, свет, давление, звуковые волны; и химических факторов: pH, ионную силу, определенные виды молекул и растворителей (рис. 9) [48].

Различными авторами было предложено создавать функциональные нанокомпозиты на основе гидрогелей и опаловых матриц. Опаловые матрицы в данном случае используются для визуализации воздействия на гидрогель. Большинство гидрогелей прозрачно, а влияние внешних детектируемых факторов сильно меняет их объем. Таким образом, гидрогель помещенный в матрицу ФК может менять период его структуры, что скажется на спектральном положении стоп-зоны. Для создания таких функциональных материалов обычно применяется один из двух подходов. В первом готовая опалоподобная матрица ФК заполняется прекурсором гидрогеля, после чего происходит его полимеризация. Далее начальная матрица может быть оставлена либо вытравлена для создания инвертированного опала. Во втором первичные сферические частицы могут быть синтезированы из гидрогеля и далее уложены в кристаллическую структуру [49]. Рассмотрим несколько примеров создания таких функциональных нанокомпозитов.

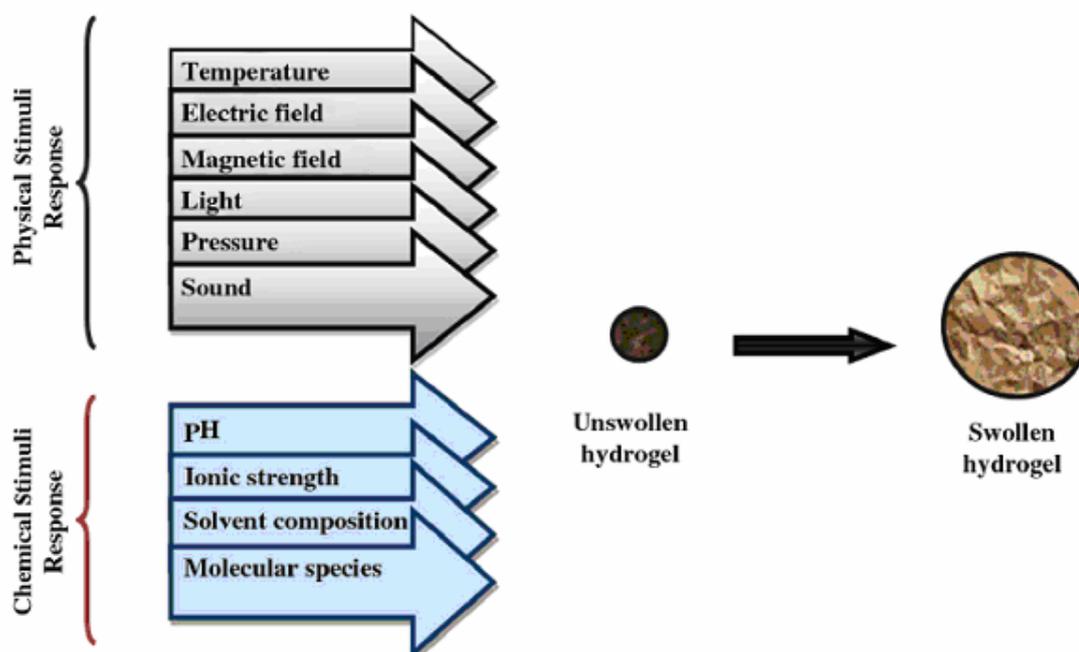


Рис. 9. Внешние физические и химические воздействия, влияющие на объем гидрогелей [48].

Температурная зависимость

Одной из первых функциональных систем, разработанных на основе гидрогеля, стали ФК, оптические свойства которых имеют сильную зависимость от температуры. В 1996 году были представлены два типа структур из гидрогеля PNIPAM [49]: в первой сферические частицы кристалла были сформированы из гидрогеля, во второй коллоидный кристалл изначально был составлен из частиц полистирола, а межсферическое пространство заполнено гидрогелем. Объем гидрогеля PNIPAM в воде сильно зависит от температуры, при нагреве выше порогового значения происходит фазовый переход из гидратированного в обезвоженное состояние с потерей около 90% объема. В результате меняется постоянная решетки состоящего из гидрогеля ФК, а положение максимума стоп-зоны при изменении температуры от 10 до 35°C смещается с 460 до 704 нм (рис. 10). Схожие исследования были проведены другими группами [50,51]. Вследствие высокой чувствительности получаемых систем к температуре их предлагается использовать как датчики температуры и перестраиваемые оптические фильтры. К недостаткам данных систем можно отнести их нелинейную зависимость от измеряемого параметра (см. вставку на рис.10).

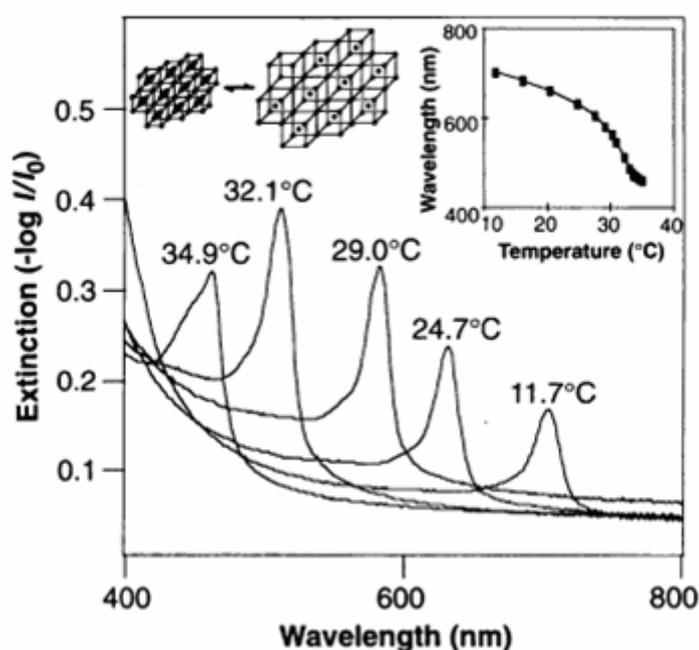


Рис. 10. Поглощение света ФК при различной температуре. ФК состоял из 99 нм полистироловых микросфер, помещенных в гидрогель PNIPAM. Сдвиг стоп-зоны вызван изменением объема гидрогеля при изменении температуры. На вставке отображена зависимость длины волны стоп-зоны от температуры [49].

Зависимость от относительной влажности

Так как гидрогели обладают способностью набухать при поглощении воды, их композиты с ФК позволяют детектировать относительную влажность. При поглощении влаги меняется период ФК и его эффективный показатель преломления. В зависимости от относительной влажности меняется положение и коэффициент пропускания стоп-зоны. Несколько работ было опубликовано по данной тематике [52-55]. Предложенные гигрометры отличаются в десятки раз своей чувствительностью и временем отклика. К преимуществам таких датчиков можно отнести простоту изготовления и возможность регистрации влажности глазом по изменению цвета пленки. Однако имеются существенные недостатки, которые не всегда оговорены в работах. Отклик таких гигрометров нелинейный. Сдвиг положения стоп-зоны имеет экспоненциальный характер, что означает очень плохую чувствительность в области малой влажности. Например, в работе [55] стоп-зона сдвигается на 162.2 нм при изменении влажности с 11 до 97 %, при этом половина сдвига 85 нм происходит при изменении влажности с 85 до 97 %. В [53,54] представлены аналогичные значения. Также нелинейно время отклика в зависимости от увеличения или уменьшения влажности. В некоторых работах [54] наблюдается гистерезис положения стоп-зоны, количество поглощенных молекул воды для двух процессов (адсорбции и десорбции) может быть различно при одной и той же относительной влажности рис.11. Существенным ограничением применимости рассмотренных гигрометров может стать их деградация при солнечном свете (наличие ультрафиолетового излучения), а также зависимость их показаний от температуры.

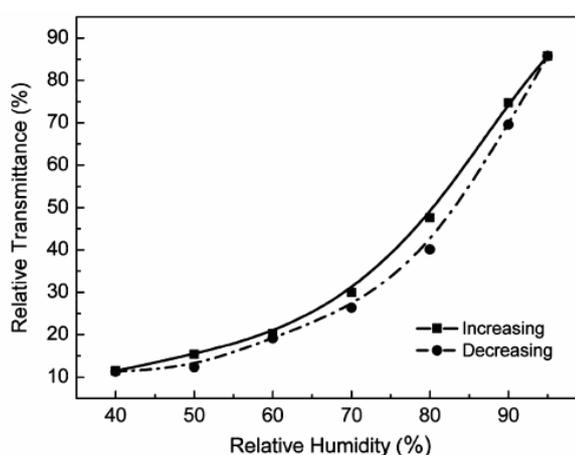


Рис. 11. Гистерезис зависимости пропускания ФК на основе гидрогеля от относительной влажности воздуха, измерения проведены на длине волны 600 нм. Квадратами отмечена зависимость при адсорбции влаги, кругами отмечена зависимость при десорбции влаги [54].

На основе гидрогелей и ФК было создано множество различных функциональных нанокомпозитов. Из известных автору, можно перечислить композиты, чувствительные к изменению pH [56-58], глюкозы [59,60], ионам металла [61]. Более подробная информация может быть найдена в соответствующих обзорах [10, 42].

Гидрогели обладают рядом преимуществ. Имеется большое количество гидрогелей, чувствительных к различным физическим и химическим воздействиям, что открывает возможности к созданию сенсоров одновременного контроля широкого спектра параметров. Гидрогели представляют собой гибкую систему, они могут принимать практически любую форму, а варьируя длину полимерных цепочек, составляющих гидрогель, можно влиять на его свойства и чувствительность к анализируемым внешним факторам. Гидрогели относительно просты в производстве и процесс их изготовления может легко масштабироваться. Многие гидрогели имеют невысокую стоимость. На основе ФК и гидрогелей можно создавать колориметрические индикаторы. В связи с этими свойствами число приложений на основе таких композитов растет. Однако, остается неясной область применимости таких систем, так как гидрогели часто имеют нелинейный отклик, параметры зависят от различных факторов (например, температуры и влажности), многие гидрогели имеют невысокую фотостабильность и могут разрушаться при продолжительном воздействии солнечного света.

Капиллярная конденсация на поверхности сферических частиц ФК

В работах [62,63] предложен интересный способ создания химического сенсора на основе капиллярной конденсации аналита на поверхности ФК. ФК представляет собой искусственный опал, состоящий из сферических частиц кремнезема. После получения образец не подвергался нагреву и дальнейшему спеканию сферических частиц. Было обнаружено, что наличие паров полярных молекул (воды этанола, аммиака) приводит к слабому (~10 нм) изменению положения стоп-зоны (рис. 12а). Данное явление объясняется капиллярной конденсацией паров полярных молекул на субмикронном масштабе – в местах соприкосновения сферических частиц.

На поверхности синтезированных частиц кремнезема присутствуют силоксановые (Si-O-Si) и силанольные (Si-OH) группы. Наличие мобильного атома водорода в полярных гидроксильных группах приводит к электростатическому взаимодействию и формированию водородных связей с полярными молекулами газа и жидкости. Вследствие этого происходит капиллярная конденсация полярных молекул газа на поверхности частиц кремнезема в межсферическом пространстве ФК. Конденсация паров приводит к двум явлениям, меняющим положение стоп-зоны: изменению эффективного показателя преломления и «набуханию» слоев ФК за счет раздвигания слоев составляющих его частиц (рис. 13). Интенсивность

взаимодействия разных газов с ФК определяется величиной дипольного момента молекул. Для неполярных молекул взаимодействие не наблюдается.

Несмотря на малый сдвиг положения стоп-зоны предложены два способа, позволяющие достичь чувствительности, достаточной для создания сенсора. В работе [62] предложено измерять спектр отражения используемого опала. Измеренный спектр будет содержать особенности, характерные для выбранного образца: кроме отражения в области стоп-зоны будут наблюдаться дополнительные интерференционные пики, формирующиеся вследствие конечной толщины пленки (рис. 12а). Математический анализ всего спектра (в работе измеряемый диапазон составил ~ 500 нм), по сравнению с анализом длины волны максимума положения стоп-зоны (шириной ~ 50 нм), позволяет увеличить разрешающую способность до двух порядков. В работе [64] было предложено более простое решение, не требующее спектральных приборов и специального математического анализа. Спектральный сдвиг максимума стоп-зоны на 10 нм согласно уравнению (2) приводит к ее угловому смещению на $\sim 5^\circ$ (если длина волны постоянна). Такое угловое смещение легко регистрировать практически любым фотодетектором. Для наблюдения угловой дифракции пленку опала следует наносить на прозрачную подложку с большим показателем преломления (например, стекло). Ввод падающего и регистрация дифрагированного излучения осуществляется со стороны подложки. При падении излучения из воздуха из-за эффекта полного внутреннего отражения дифракционная картина наблюдаться не будет.

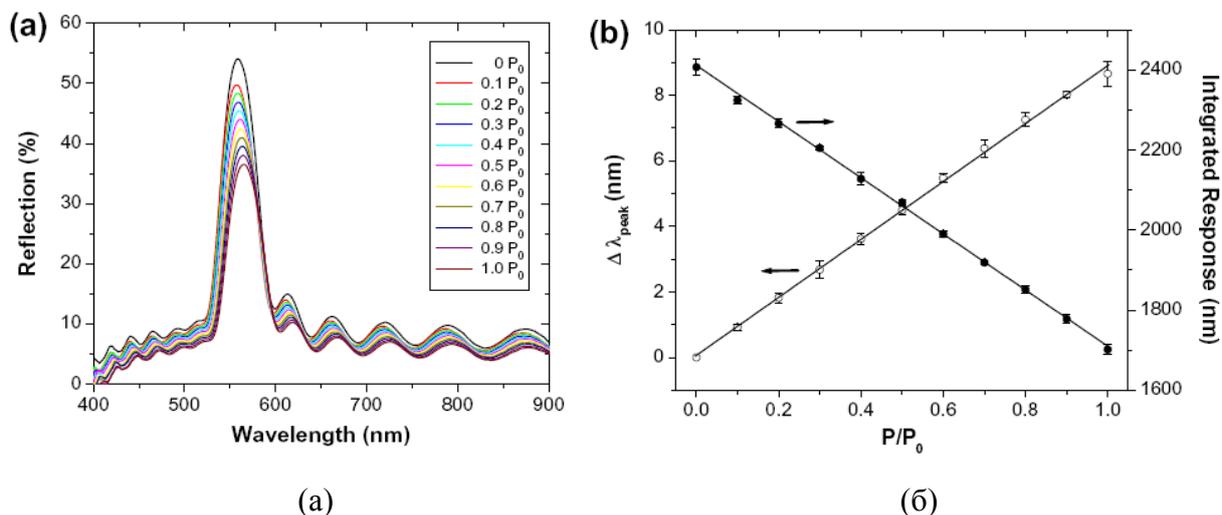


Рис. 12. (а) Спектр отражения ФК пленки опала при нормальном падении излучения (диаметр МСЧК 260 нм) в зависимости от парциального давления воды. (б) Зависимость смещения длины волны стоп-зоны от парциального давления воды [62].

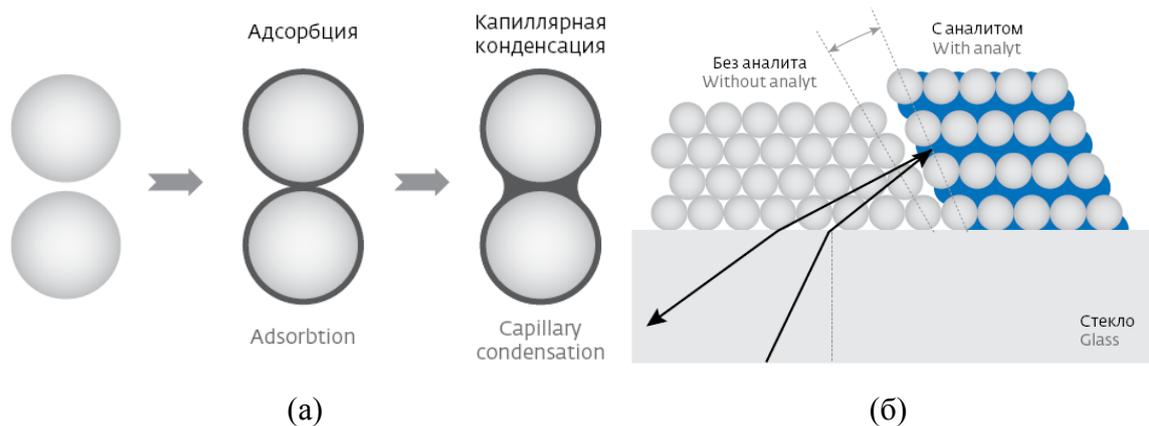


Рис. 13. Схематическая иллюстрация (а) изменения расстояния между МСЧК, (б) периода ФК пленки опала при капиллярной конденсации аналита [63].

К преимуществам такого датчика можно отнести линейную зависимость положения стоп-зоны от концентрации аналита (рис. 12б), обратимость явления и высокую стабильность системы, поскольку основным компонентом сенсора является кремнезем, сохраняющий свои свойства в широком диапазоне внешних условий. К недостаткам можно отнести низкую селективность - представленный сенсор реагирует на изменение влажности, соответственно при измерении концентрации других газов пробу необходимо предварительно осушать.

Композиты ФК с флюоресцентным красителем

На основе ФК разрабатываются различные композиты с флюоресцирующими красителями. В работе [65] была изготовлена гетероструктура. Она состояла из ФК пленки с дефектным слоем - пленкой полиметилметакрилата (ПММА), окрашенного флюоресцирующим красителем рис.14. Спектр флюоресценции красителя перекрывался со стоп-зоной опала. Измерения показали, что такая структура сужает спектр флюоресценции красителя рис.14. В области стоп-зоны наблюдается подавление флюоресценции красителя на 70-90%.

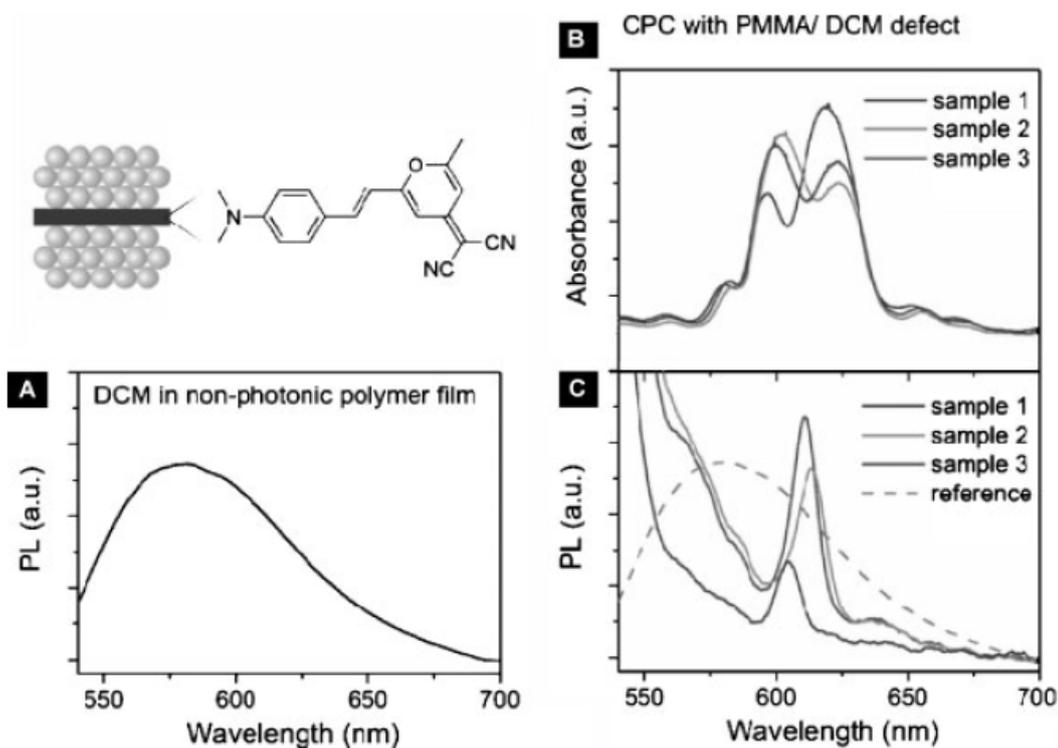


Рис. 14. На вставке изображена гетероструктура: ФК пленка опала с дефектным слоем ПММА, окрашенного флюоресцирующим красителем. (А) Спектр флюоресценции используемого красителя. Длина волны возбуждения 532 нм. (В) Спектр пропускания 3х образцов гетероструктур с дефектными модами на 604 нм, 615 нм, 611 нм. (С) Спектр флюоресценции 3х гетероструктур. Длина волны возбуждения 532 нм.

В работах [66,67] исследовано увеличение чувствительности существующих химических флюоресцентных сенсоров при использовании ФК. ФК использовался в качестве подложки для нанесения флюоресцентного красителя, в сравнении с подложкой из стекла наблюдалось увеличение отклика до двух порядков величины. ФК также позволяют увеличить чувствительность существующих оптических химических сенсоров за счет пространственного разделения излучения возбуждения и флюоресценции.

1.3. Выводы по 1-й главе

Наиболее распространенный способ получения 3D ФК основывается на использовании структур из микросфер, уложенных в ГЦК решетку, которые аналогичны природному благородному опалу. Существующее развитие методов синтеза микросфер и формирования ФК матрицы позволяет получать образцы с заданными свойствами. Тем не менее, было показано, что ряд технологических процессов может приводить к деформации решетки ФК, и некоторые исследования отмечают анизотропию распространения света и двулучепреломление. Это напрямую указывает на отклонения структуры образца от ГЦК из-за отсутствия требуемой симметрии. Исследование деформации кристаллической решетки является важной задачей, поскольку она препятствует созданию ФК с полной фотонной запрещенной зоной, и ограничивает их использование в приложениях. А ранее представленные методы для изучения ФК не дают полноценной информации о природе и характере анизотропии, которая, в ряде случаев, приводит к разногласию экспериментальных данных и теоретических моделей распространения света в ФК.

В главе были рассмотрены наиболее часто применяемые способы создания функциональных композитов на основе ФК. Количество исследований в данной области постоянно растет. В силу своих свойств (газопроницаемость, высокоразвитая внутренняя пористая поверхность, возможность визуализации изменения объема и диэлектрической проницаемости) ФК матрица опала является перспективной для создания различных оптических сенсоров. Методы получения матриц опала допускают масштабирование, вследствие этого такие материалы могут применяться как для многократного, так и для однократного использования.

ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОПАЛА

В настоящей главе рассмотрены основные оптические и структурные свойства ФК пленок опала используемых в работе. Пленки были сформированы двумя наиболее часто используемыми методами: методом подвижного мениска (МПМ) и методом гравитационной укладки (МГУ). Образцы пленок имеют минимальное количество дефектов. При нормальном падении света их спектр незначительно меняется в зависимости от места измерения или поляризации света, что свидетельствует о достаточной однородности пленок. Однако в данной главе показано, что оптические измерения, проведенные различными поляризационными методами, позволили выявить наличие анизотропии, обусловленной спецификой метода получения. Величина анизотропии может быть значительно больше в случае использования пленок, сформированных из полимерных (полистирол, полиметилакрилат) сферических частиц либо прошедших процессы упрочнения: отжиг, сдавливание. Измерения проведены в наиболее часто используемой конфигурации, когда направление падения пучка света совпадает с нормалью к поверхности пленки.

2.1 Микроструктурные и оптические свойства фотонно-кристаллических пленок опала

Наиболее практичным вариантом использования искусственного опала в качестве 3D ФК является тонкая пленка оптического качества, сформированная на подложке. При увеличении толщины кристалла растет вероятность появления в нем неупорядоченных дефектов и трещин, образования отдельных доменов, что влечет к ухудшению его качества. В то же время основные оптические свойства опалов проявляются уже на достаточно тонких образцах.

В работе использовались образцы ФК пленок опалов (размером ~ 1 см \times 2,5 см \times 2 мкм), сформированные на стеклянных подложках. Для получения использовались МПМ и МГУ. После получения образцы не подвергались отжигу. Пленки состояли из МСЧК, уложенных в ГЦК решетку. Структурные свойства полученных пленок контролировались электронно-микроскопическими и оптическими измерениями. В отличие от природных опалов, они характеризуются высокой упорядоченностью. На рис. 15 показано изображение поверхности и скола пленки, полученное на электронном микроскопе. Видно, что поверхность пленок соответствует кристаллической плоскости (111). На сколе также хорошо видна плоскость (200) свидетельствующая об отсутствии нарушения чередования слоев ГЦК структуры. Анализ изображений показывает, что основными дефектами образцов являются трещины вдоль направления [111]. Размер областей свободных от видимых дефектов, достигает 100-200 мкм. При этом пространственная ориентация кристаллической решетки сохраняется на значительно больших размерах. Фурье-образ электронно-микроскопического изображения поверхности пленки [32] демонстрирует отсутствие фона, дополнительных максимумов и обертонов. По дифракции света на дальних порядках структуры можно легко определить пространственную ориентацию кристаллической решетки (рис. 16). Следовательно, дефектность образцов также мала на протяженном размере. Учитывая, что случайные дефекты должны приводить лишь к диффузному рассеянию света, можно рассматривать данные пленки как монокристаллические на размерах до нескольких миллиметров.

Детальный анализ снимков электронного микроскопа показал наличие внутренней структуры отдельных МСЧК (рис. 17). Таким образом, образцы обладают высокой пористостью. Пленки состоят из отдельных МСЧК с объемным фактором заполнения ГЦК решетки 0,74, которые в свою очередь сложены мелкими глобулами размером менее 50 нм.

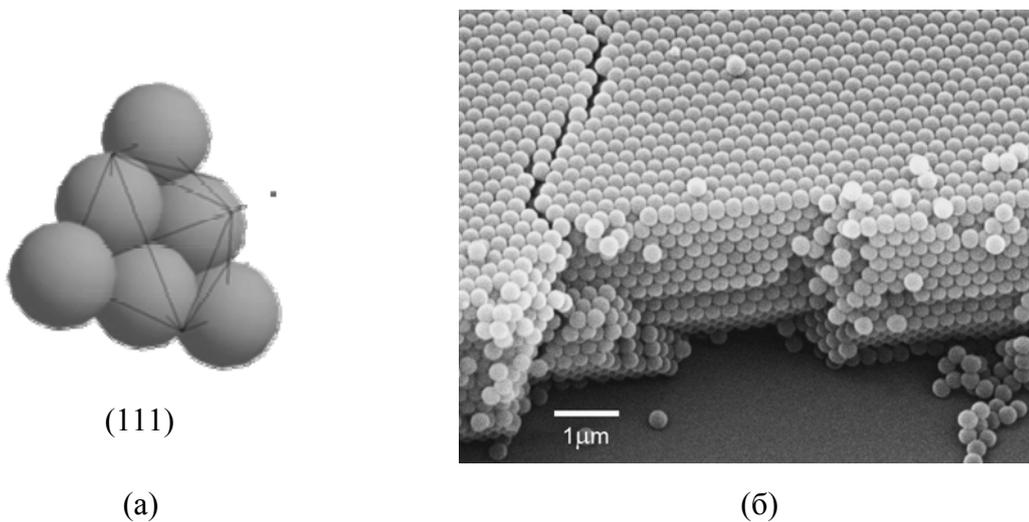


Рис. 15. Структура ФК пленки опала. (а) Элементарная ячейка ГЦК решетки, с выделенной кристаллической плоскостью (111). (б) Снимок поверхности и части скола образца монокристаллической пленки опала полученный на сканирующем электронном микроскопе.

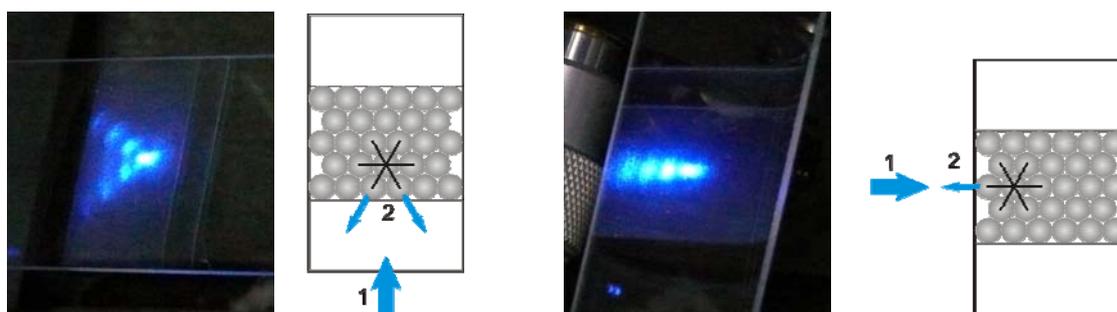


Рис. 16. Фотографии наблюдаемой дифракция света на ФК пленке опала в зависимости от ее пространственной ориентации. Схематически показана ориентация пленки: 1 – падающее излучение, 2 – рассеянное. Освещение производилось полупроводниковым лазером с длиной волны 475 нм.

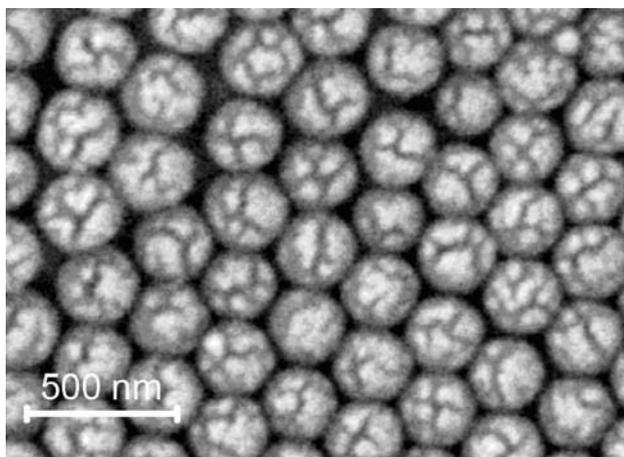


Рис. 17. Снимок поверхности образца пленки опала, полученный на сканирующем электронном микроскопе. На снимке видна внутренняя структура отдельных МСЧК.

Вследствие дифракции света на периодических плоскостях пленок опала в их спектрах наблюдалась стоп-зона (рис.18). Варьируя диаметр МСЧК изменялось положение стоп-зоны. Диаметр используемых МСЧК находился в пределах 200-300 нм. Коэффициент отражения в области стоп-зоны для образцов высокого качества достигал 90%.

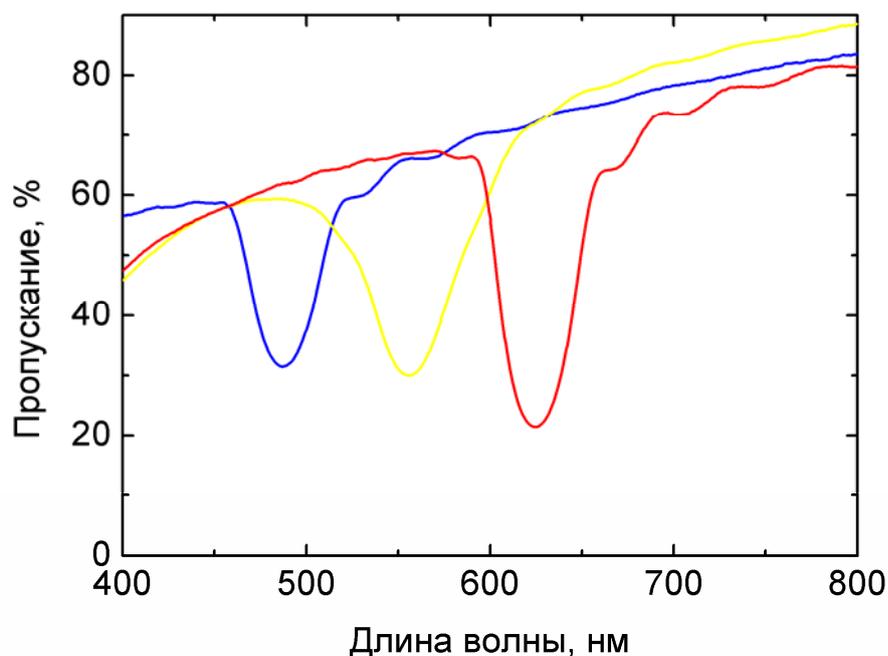


Рис. 18. Спектры пропускания ФК пленок опала состоящих из МСЧК различного диаметра.

На спектрах рис. 18 кроме основного пика отражения, соответствующего стоп-зоне, в длинноволновой области видны дополнительные пики, обусловленные интерференцией света из-за конечной толщины пленки. Расстояние между пиками зависит от количества кристаллических слоев МСЧК. Толщина образцов измерялась по положению данных интерференционных пиков при помощи дополнительных аппаратных средств спектрометра Avantes AvaSpec 2048TEC-USB2. Также для образцов толщиной более 1 мкм проводились измерения на спектральном эллипсомере "Эллипс-1891". Два метода измерения толщины имели хорошее согласие. Толщина используемых в работе пленок составляла от 2-3 до 20 слоев МСЧК и варьировалась подбором условий получения (концентрация МСЧК в начальной суспензии, угол наклона подложки и скорость испарения дисперсионной среды в случае МПМ).

Далее в главе исследуется оптическая анизотропия ФК пленок опала. Представленные результаты многократно проверялись на различных образцах. Для удобства изложения результаты измерений оптической анизотропии (если дополнительно не оговорено) будут приведены только для двух пленок: первая получена МПМ, вторая - МГУ. На рис. 19

представлены их спектры пропускания при нормальном падении света на плоскость (111). У исследуемого образца, полученного МПМ, стоп-зона находилась в области 577 нм, у образца МГУ – 533 нм, что согласно условию Брэгга (см. уравнение (2)) соответствует $2\tau = d_{[111]}/0,816 = 261$ нм и 241 нм диаметрам МСЧК данных пленок, соответственно.

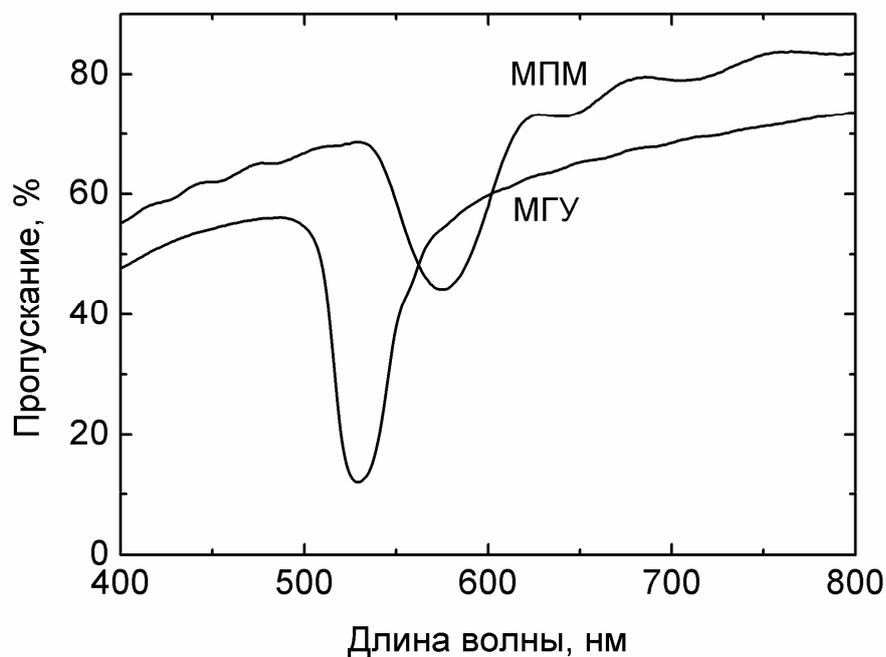


Рис.19. Спектры пропускания ФК пленок опала, полученных МПМ и МГУ, используемых при исследовании оптической анизотропии.

2.2 Азимутальные измерения пропускания света фотонно-кристаллическими пленками опала в скрещенных поляризаторах

Удобство исследования различных объектов в скрещенных поляризаторах для нахождения анизотропии заключается в высокой чувствительности метода даже к слабым поляризационным эффектам. При этом построение азимутальных зависимостей явно показывает наличие выделенных поляризационных направлений у образцов. В данном исследовании образец ФК помещался между двумя поляризаторами (призмами Глана 1 и 2) в скрещенном положении (рис. 20). Нормальное падение света на пленку соответствовало оптической оси системы. Для обоих образцов регистрировались спектры пропускания в зависимости от их азимутальной ориентации. Азимутальный угол φ отсчитывался относительно направления падающей поляризации с шагом 6° . При измерениях использовался спектрометр Avantes AvaSpec 2048TEC-USB2, спектральный диапазон измерения составил: 400-800 нм. По полученным спектрам строились азимутальные диаграммы при фиксированной длине волны падающего излучения (рис. 21). Измеренные в скрещенных поляризаторах угловые диаграммы не дают в общем случае информации о конфигурации кристаллической решетки как в работе [43], однако позволяют найти наличие и ориентацию выделенных оптических осей в образце относительно поляризации падающего излучения.

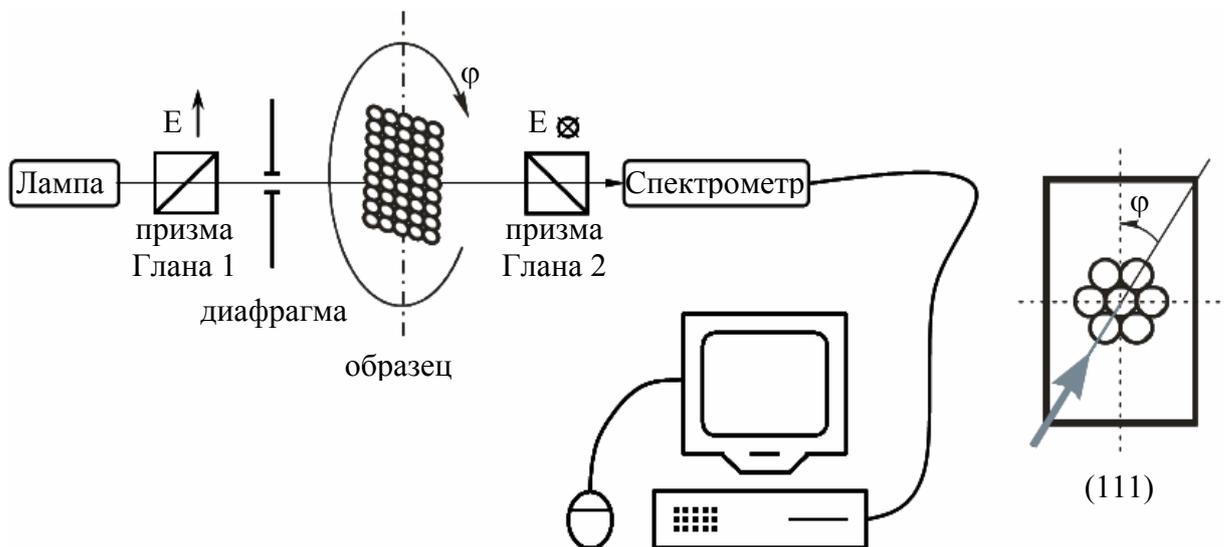


Рис. 20. Схема экспериментальной установки для измерения пропускания света ФК пленками опала, помещенными в скрещенных поляризаторах, в зависимости от их азимутальной ориентации.

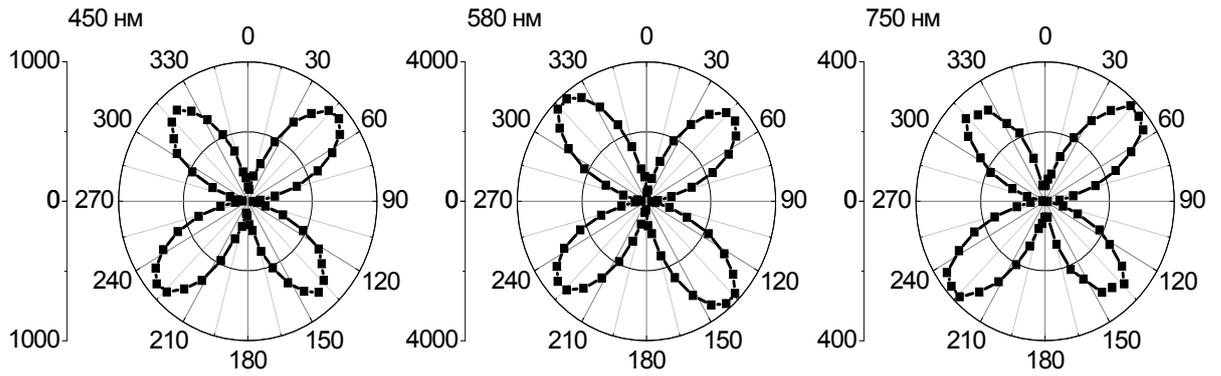


Рис. 21. Азимутальные угловые диаграммы пропускания света ФК пленкой опала, полученной МПМ, в скрещенных поляризаторах для различных длин волн.

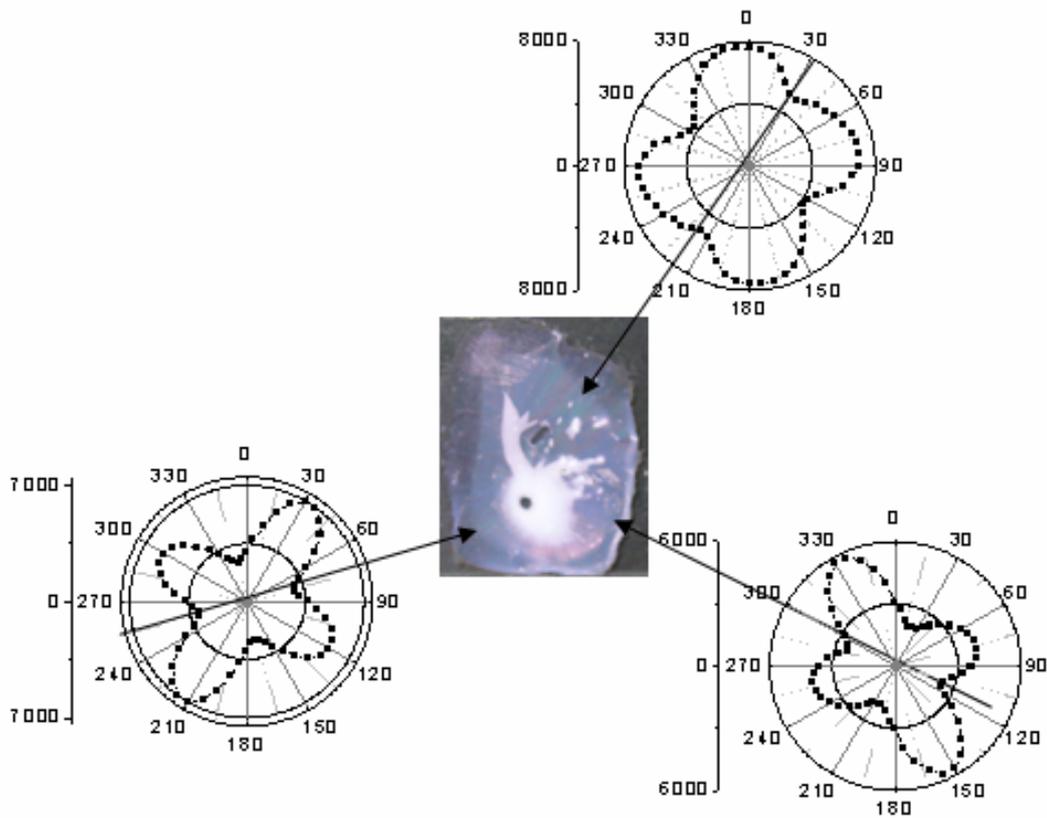


Рис. 22. Ориентация азимутальных диаграмм, измеренных в различных областях ФК пленки опала (фотография в центре рисунка), сформированной МГУ. Измерения проведены на длине волны 565 нм. Линии от центра к периферии – направления действия сил поверхностного натяжения во время формирования пленки.

При измерении спектров ФК образцов полученных МПМ учитывалось наличие выделенного направления – направления послойного роста. Направление послойного роста (совпадающее с проекцией гравитационной силы на подложку см. рис. 4а) соответствовало нулевому азимутальному углу. Ориентация пленок, полученных МГУ, выбиралась произвольно. Характерная азимутальная зависимость для пленок, полученных МПМ, представлена на рис. 21. Ориентация азимутальных диаграмм сохраняется по всей поверхности образца во всем спектральном диапазоне. Представленные диаграммы имеют минимумы интенсивности пропускания вдоль направления послойного роста и ортогонально ему, соответственно данные образцы характеризуются двумя оптическими осями вдоль этих направлений. Азимутальные диаграммы пропускания света пленками, полученными МГУ, имеют схожий характер. Однако в зависимости от места измерения диаграммы одного образца могут ориентироваться различным образом (рис. 22). При высыхании лиофильных суспензий в МГУ ФК пленки формируются под действием радиальных сил поверхностного натяжения. Их толщина увеличивается от периферии к центру. Вследствие этого формируются радиально направленные оптические оси, аналогичные случаю МПМ.

Чтобы исключить возможное влияние стеклянной подложки на поляризационные измерения, ФК заполнялся иммерсионной жидкостью с показателем преломления близким к значению для кремнезема. При этом в спектре пропускания исчезала стоп-зона, образец становился прозрачным. У образца заполненного иммерсионной жидкостью отсутствуют поляризационные свойства. После сушки образца поляризационные свойства восстанавливаются. Поэтому найденные оптические оси ФК пленок опала непосредственно связаны с их структурой.

Данные азимутальные диаграммы могут быть получены лишь двумя поляризационными устройствами: линейным поляризатором либо двулучепреломляющим кристаллом. В случае линейного поляризатора азимутальные диаграммы описываются законом Малюса применительно к данной системе:

$$E_p(\varphi, \lambda) = \cos(\varphi)\sin(\varphi)E_{transmission}(\lambda), \quad (3a)$$

$$I_p(\varphi, \lambda) = \cos^2(\varphi)\sin^2(\varphi)I_{transmission}(\lambda). \quad (3б)$$

В случае двулучепреломляющего кристалла пропускание света описывается формулой:

$$E_b(\varphi, \lambda) = (1 - \exp(i\Delta))\cos(\varphi)\sin(\varphi)E_{transmission}(\lambda), \quad (4a)$$

$$I_b(\varphi, \lambda) = 2(1 - \cos(\Delta))\cos^2(\varphi)\sin^2(\varphi)I_{transmission}(\lambda). \quad (4б)$$

где $I_p(\lambda)(E_p(\lambda))$, $I_b(\lambda)(E_b(\lambda))$ - интенсивности (амплитуды) поля на выходе системы в зависимости от длины волны и азимутального угла; $I_{transmission}(\lambda)(E_{transmission}(\lambda))$ - интенсивность (амплитуда) пропускания неполяризованного света образцом в зависимости от длины волны

падающего излучения; Δ – угол вращения плоскости поляризации образцом. Для обоих случаев амплитуда пропускания равна нулю при $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ и достигает максимума при $\varphi = 45^\circ$, $I_{p,\max}(\lambda) = I_p(45^\circ, \lambda) = 0.25 \cdot I_{transmission}(\lambda)$, $I_{b,\max}(\lambda) = I_b(45^\circ, \lambda) = 0.5 \cdot (1 - \cos(\Delta))I_{transmission}(\lambda)$.

Таким образом, измерения в скрещенных поляризаторах позволили обнаружить наличие оптической анизотропии. Для выявления характера и величины поляризационных свойств производились измерения на спектральном эллипсометре.

2.3 Исследование фотонно-кристаллических пленок опала методом спектральной эллипсометрии

В работе использовался спектральный эллипсометр "Эллипс-1891" изготовленный в ИФП СО РАН. Данный эллипсометр позволяет однозначно измерять углы (параметры) Ψ и Δ в полном диапазоне их значений (Ψ - от 0° до 90° ; Δ - от 0° до 360°) с одинаковой точностью $0,2^{\circ}$. Программное обеспечение позволяло рассчитывать толщины образцов по измеренным в отражении эллипсометрическим углам. Точность измерения толщины составляла 1% для стандартного образца SiO_2 .

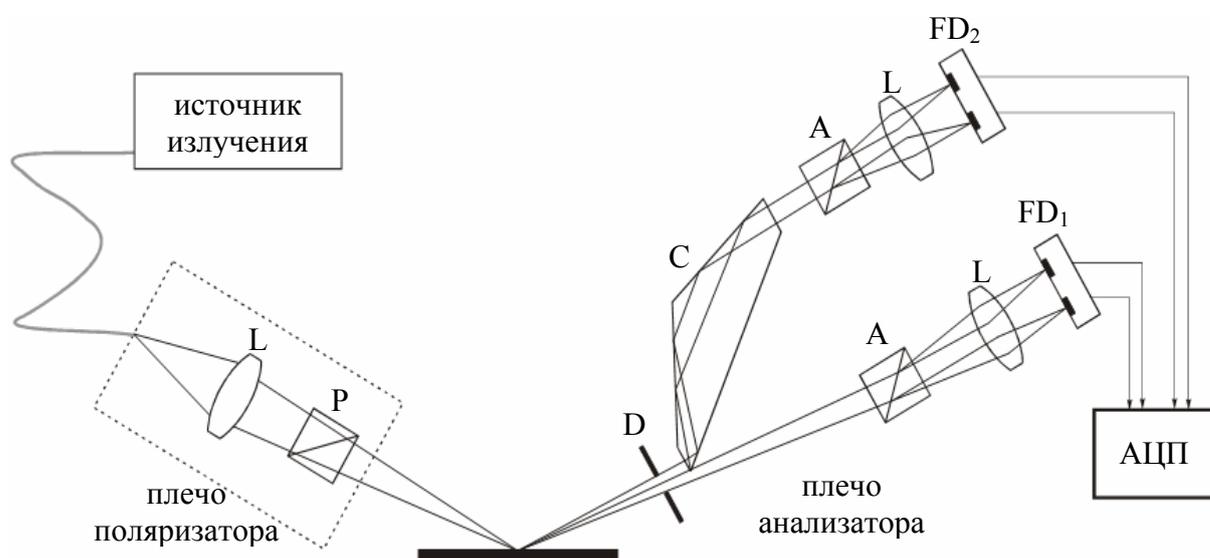


Рис. 23. Оптическая схема спектрального эллипсометра используемого в данной работе. L – линзы; P – поляризатор; S – образец; D – диафрагма; C – компенсатор (ромб Френеля); A1, A2 – анализаторы; FD1, FD2 – фотоприемники.

Принципиальная оптическая схема спектрального эллипсометра представлена на рис. 23. Данный эллипсометр состоит из источника излучения, плеча поляризатора и плеча анализатора. Источник излучения задает длину волны падающего излучения. Плечо поляризатора при помощи призма Глана (P) формирует поляризацию этого излучения. Поляризация отраженного от образца (S) света измеряется плечом анализатора, который имеет два канала для измерения углов Ψ и Δ . В одном из каналов в качестве компенсатора (C) используется ромб Френеля, т.к. вносимая им фазовая задержка (равная 90°) слабо зависит от длины волны падающего излучения. В каждом канале плеча анализатора располагается призма Волластона (A1, A2), пространственно разделяющая p и s поляризации в падающем свете. За призмами Волластона

находятся сдвоенные фотоприемники FD_1 и FD_2 для измерения сигнала аналого-цифровым преобразователем (АЦП). В результате по четырем измеренным сигналам в плече анализатора рассчитываются эллипсометрические углы отраженного излучения относительно падающего. Для расчета таких физических величин как толщина и комплексный показатель преломления решается обратная задача эллипсометрии по измеренным эллипсометрическим углам. Обратную задачу эллипсометрии не всегда удается решить точно и однозначно, т. к. в общем случае она представляет систему трансцендентных уравнений. Поэтому точность нахождения параметров исследуемого материала зависит от заранее выбранных предположений о его свойствах. В частности, для расчета толщины ФК пленки опала моделировались пористым кремнеземом с объемным фактором заполнения ГЦК решетки ($f = 0,74$). Имеющееся программное обеспечение находило решение для толщин пленок более 1 мкм.

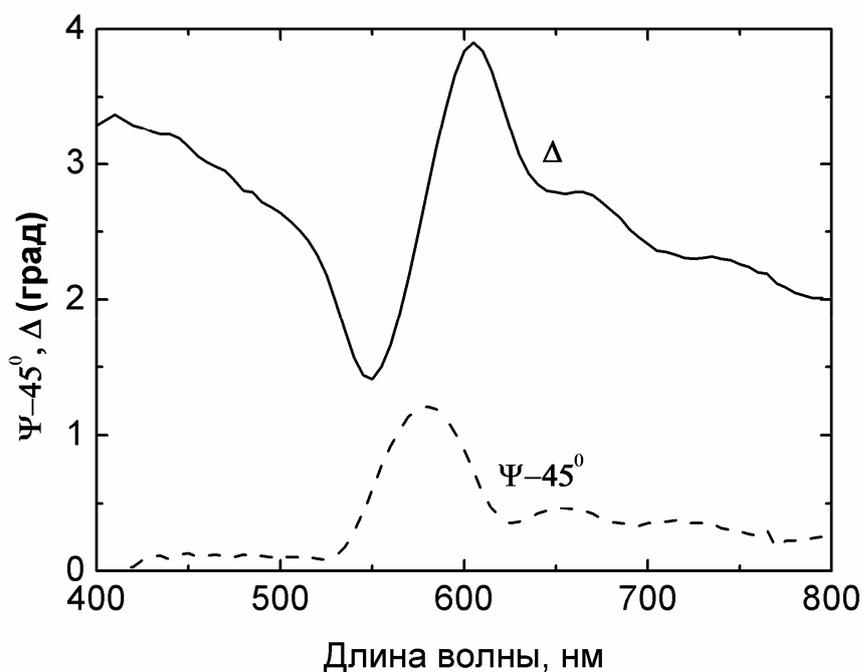


Рис. 24. Спектральная зависимость эллипсометрических углов Ψ (пунктир) и Δ (сплошная) для ФК пленки опала, полученной МПМ.

Используемый эллипсометр позволял ориентировать плечо поляризатора и анализатора напротив друг друга для измерения пропускания образца. Измеренные зависимости эллипсометрических углов Ψ и Δ в проходящем свете (Приложение А), для ФК пленок, полученных МПМ, представлены на рис. 24. Поскольку угол Δ отвечает за поворот эллипса поляризации, его ненулевое значение означает, что образец обладает двулучепреломлением. При этом значение угла Ψ мало отличается от значения 45° , что свидетельствует об отношении модулей коэффициентов пропускания, близких к единице, для s и p поляризаций света. Таким

образом, основной вклад в пропускание света образцом, помещенным между скрещенными поляризаторами, вносит его двулучепреломление. Имеется хорошее согласие спектров, измеренных в скрещенных поляризаторах (рис. 25 - сплошная) и рассчитанных исходя из значений эллипсометрических углов (рис. 25 - пунктир). Следует заключить, что измеренные углы Ψ и Δ полностью задают полученные ранее азимутальные зависимости. Методом отражательной эллипсометрии были найдены толщины пленок с точностью 5%. Толщина пленки, полученной МПМ, составила $\sim 2,3$ мкм, что соответствует ~ 11 слоям МСЧК. По измеренному углу Δ и толщине было рассчитано среднее двулучепреломление. Для пленки, полученной МПМ, разность максимального и минимального показателей преломления в плоскости подложки составила $\Delta n \sim 2 \cdot 10^{-3}$.

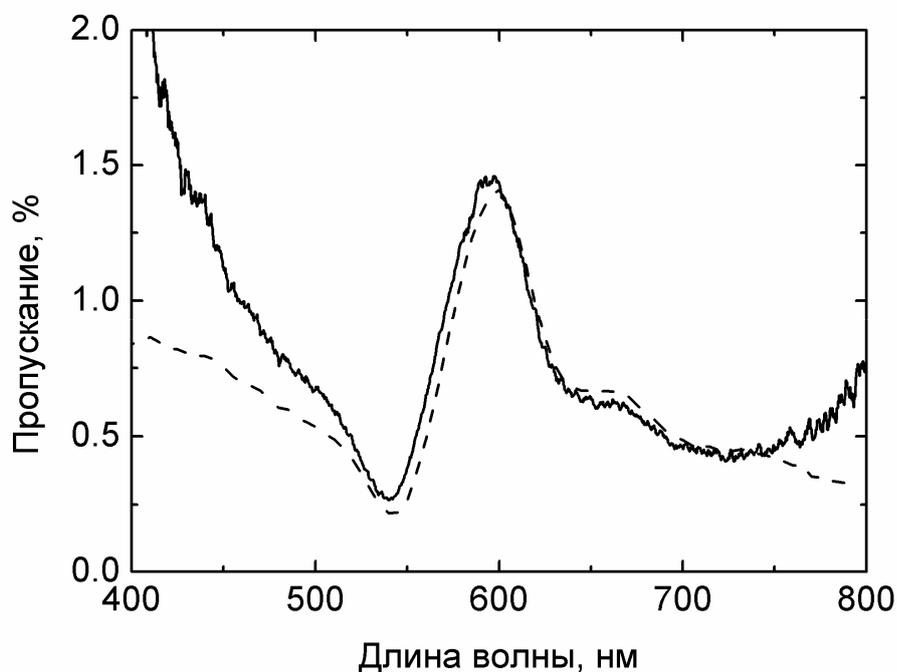


Рис. 25. Спектр пропускания ФК пленки опала, полученной МПМ, в скрещенных поляризаторах: непосредственно измеренный (сплошная) и рассчитанный по измеренным эллипсометрическим углам (пунктир). Измерения и расчет выполнены для азимутальной ориентации образца $\varphi = 45^\circ$.

В случае пленок, полученных МГУ, также было выявлено наличие двулучепреломления, однако оно варьируется в зависимости от места измерения образца. На рис. 26 представлены измеренные эллипсометрические углы для одной из таких пленок толщиной 3 мкм. Вдали от центра ФК пленки двулучепреломление равнялось $\Delta n \sim 1 \cdot 10^{-3}$, т.е. сравнимо с двулучепреломлением ФК пленок, полученных МПМ. Однако в центре той же пленки двулучепреломление равно нулю. В дальнейших измерениях использовались образцы,

полученные МПМ, в силу их большей однородности. Для таких ФК пленок направление поляризационных осей и двулучепреломление слабо зависит от выбранного участка поверхности. Наличие двулучепреломления свидетельствует о наличии анизотропии и об отклонении кристаллической структуры от ГЦК решетки. Идеальная 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.

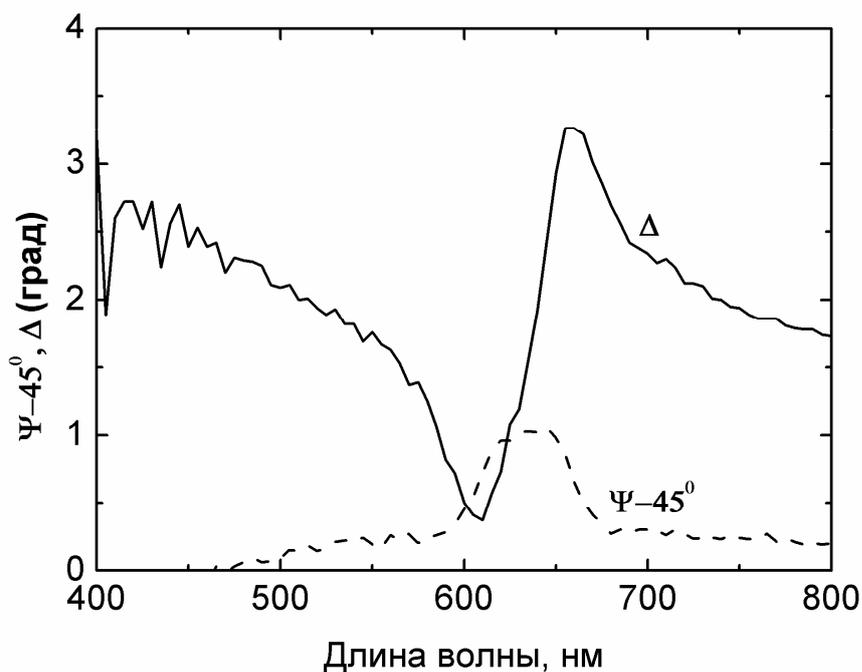


Рис. 26. Спектральная зависимость эллипсометрических углов Ψ (пунктир) и Δ (сплошная) для ФК пленки опала, полученной МПМ.

2.4 Изучение оптической индикатрисы фотонно-кристаллических пленок опала методом коноскопии

Коноскопия – это метод исследования анизотропных кристаллов путем рассмотрения их интерференционных фигур, получаемых в сходящемся свете при скрещенных поляризаторах. Картина, наблюдаемая при коноскопии, не дает изображения самого минерала, а воспроизводит возникающие интерференционные эффекты. Интерференционная фигура имеет различные формы и свойства в зависимости от оптических свойств минерала и сечения индикатрисы. Таким образом, в сходящемся свете можно определить количество оптических осей, оптический знак и (для двуосных минералов) величину угла между оптическими осями (угол $2V$).

Для коноскопических исследований плоских срезов анизотропных кристаллов применяется поляризационный микроскоп. В наших исследованиях коноскопические картины наблюдались с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-111, с 6,3-кратным окуляром, оборудованным микрометрической линейкой, 40- и 60- кратными объективами (для основных коноскопических измерений применялся 60-кратный объектив).

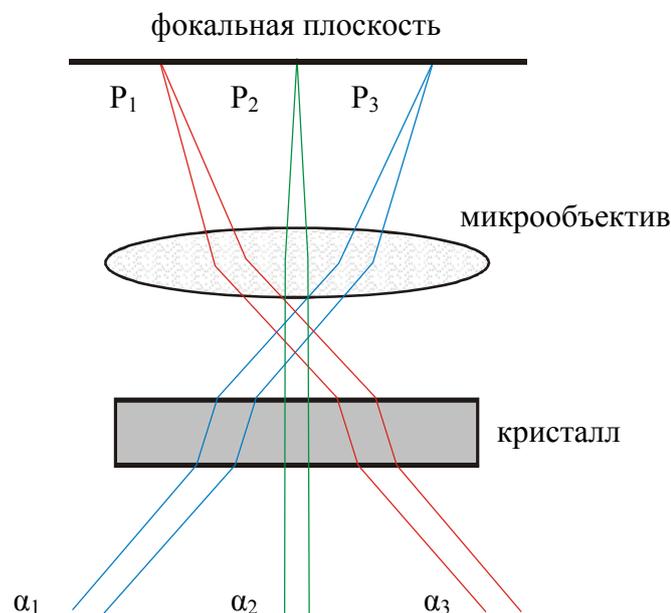


Рис. 27. Ход лучей света в поляризационном микроскопе при коноскопических измерениях.

При размещении образца между скрещенными поляризаторами и обеспечении должного освещения коноскопические картины можно наблюдать в фокальной плоскости микрообъектива. Как известно сходящийся пучок может быть представлен линейной

суперпозицией большого числа волн, имеющих различные углы. Рис. 27. иллюстрирует основной принцип коноскопии: преобразование различных углов падения света ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) в различные расстояния между их изображениями (P_1, P_2, P_3) в фокальной плоскости. Таким образом, каждая точка коноскопической картины будет отражать характер преобразования света образцом в зависимости от угла падения. При этом, чем больше собираемый угол, тем «шире» коноскопическая картина. Поэтому обычно для рассмотрения коноскопических картин используют микрообъективы с большим увеличением (40× или 60×).

Для наблюдения фокальной плоскости применяются следующие методы:

- Использование дополнительной линзы (линза Бертрана), расположенной в тубусе микроскопа.
- Прямое наблюдение через тубус микроскопа без окуляра. В этом методе апертура получаемых коноскопических картин достаточно мала.
- Наблюдение через фазовый контрастный телескоп.

В данной работе использовалась линза Бертрана.

Для определения количества оптических осей и оптического знака минерала очень важно правильно выбрать подходящий разрез. Четкая информационная фигура получается на разрезах с наиболее низкой интерференционной окраской. Для одноосных минералов это разрез, близкий к перпендикулярному оптической оси или, еще лучше, изотропное сечение – разрез, перпендикулярный оптической оси. Для двуосных минералов это сечение, перпендикулярное биссектрисе острого угла ($2V$) или одной из оптических осей. Только данные разрезы однозначно определяют количество оптических осей у кристаллов. Получаемые в данном случае картины и принципы их построения можно найти в [68-70].

Так как исследуемые образцы представляли тонкие пленки опала толщиной ~ 2 мкм, сформированные на стеклянных подложках, они хорошо подходили для исследования плоскости (111) на микроскопе. В то же время не представлялось возможным исследовать другие кристаллографические плоскости. Основные измерения проводилось в скрещенных поляризаторах. Нулевой угол предметного столика соответствовал совпадению выявленных ранее оптических осей ФК пленки и поляридов микроскопа. Рассмотрение пленки с 20-кратным объективом (рис. 28) показывает, что только отдельные области пленки пропускают поляризованный свет, т.е. обладают двулучепреломлением. Эти области представляют полосы вдоль направления послойного роста кристалла. Структура полос варьируется для различных образцов.

Для наблюдения коноскопических картин в тубус микроскопа вводилась линза Бертрана. Наблюдаемые коноскопические картины (рис. 29) свойственны срезу, перпендикулярному биссектрисе острого угла двуосного кристалла. В случае нулевого угла предметного столика

формируется крест (рис. 29б). При вращении предметного столика крест разрывается на две изогирь (ветви гиперболы), расходящиеся по диагонали (рис. 29а, 29в). Данная картина однозначно указывает на двуосность кристалла. В центре каждой изогирь имеется выход оптической оси кристалла. При повороте столика на 45° изогирь расходятся на предельное расстояние. Если рассматривать коноскопическую картину при ориентации образца под 45° , ось индикатрисы N_m направлена между изогирями, ортогонально линии соединяющей точки выхода оптических осей. По максимальной величине расхождения изогирь D рассчитывался угол между оптическими осями кристалла $2V$ по формуле [68]:

$$\sin V = KD / n_m, \quad (5)$$

где K – коэффициент, характеризующий оптическую систему микроскопа (коноскопический угол объектива, цена деления окуляр-микрометра и т.д.). Этот коэффициент определялся по измерению эталонного образца - слюдяной пластинки (мусковит) ($n_m = 1,582$, $2V = 35^\circ$) [71]. Таким образом, из сравнения двулучепреломления слюдяной пластинки, для которой $D = 33$ малых делений микрометра окуляра, а для ФК пленки опала $D = 14$ и полагая $n_m \cong n_0 = 1.356$, где n_0 – эффективный показатель преломления опаловой пленки, получаем из (5) для ФК пленки $2V \approx 16.5^\circ$.

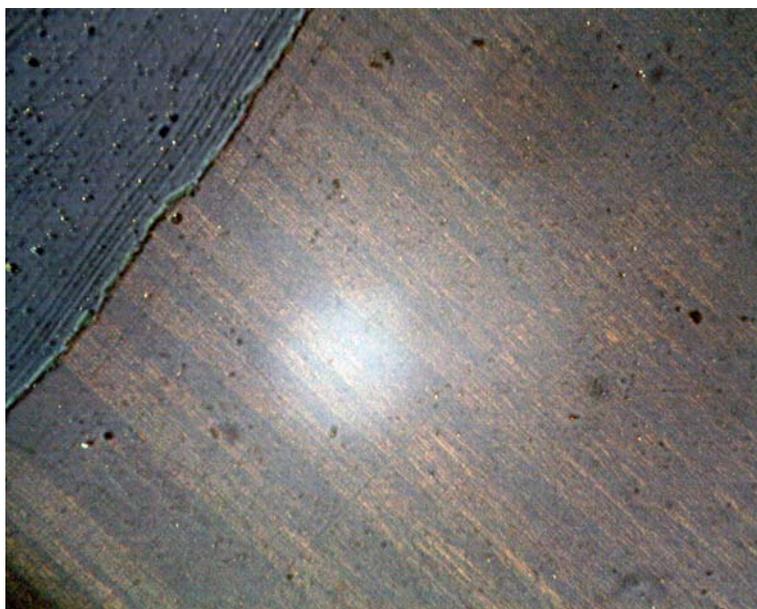


Рис. 28. Фотография поверхности ФК пленки опала расположенной под углом $\varphi = 45^\circ$ относительно скрещенных поляризаторов. В левом верхнем углу видна поверхность подложки без ФК.

В данной работе был предложен еще один способ измерения угла между оптическими осями кристалла $2V$, с применением лазера в качестве источника света, без использования

эталонного образца. Описание данного способа не было найдено автором в литературе и, возможно, публикуется впервые. Способ основывается на физических принципах построения коноскопической картины. Известно, что коноскопическая картина не является изображением поверхности минерала. Изображение, рассматриваемое в микроскопе, представляет фокальную плоскость микрообъектива. Каждой точке данного изображения соответствует угол, под которым лучи проходят через исследуемый образец. Следовательно, если использовать осветитель с параллельным ходом лучей (лазер), то его изображение будет фокусироваться в единственную точку на коноскопической картине. Вращая источник можно непосредственно каждой точке получаемого изображения сопоставить соответствующий угол. В качестве осветителя в данном случае использовался полупроводниковый лазер. Поворотом лазера был измерен угол между оптическими осями кристалла $2V = 17,2^\circ$. В итоге, с учетом толщины изогир получаем $2V = 17^\circ \pm 1^\circ$.

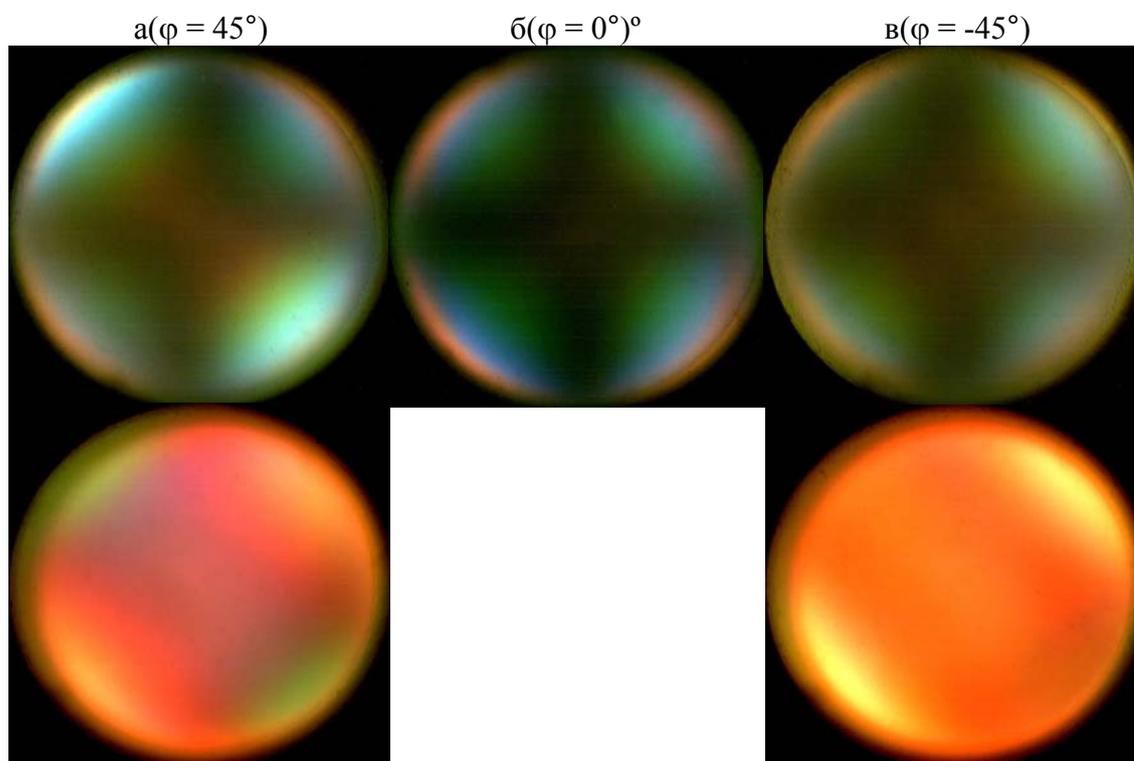


Рис. 29. Верхний ряд: коноскопические картины в зависимости от ориентации ФК пленки опала относительно осей скрещенных поляризаторов. Нижний ряд показывает изменение окраски коноскопических картин при вводе кварцевой пластинки для соответствующих ориентаций образца.

Знак оптической индикатрисы ФК пленки определялся с помощью кварцевой пластинки. Пластинка, вырезанная параллельно оптической оси одноосного кристалла (в данном случае кварца) или плоскости оптических осей двуосного кристалла, при наблюдении

коноскопической картины в скрещенных поляризаторах окрашивается однородно. Кварц является положительным одноосным кристаллом. Кварцевая пластинка вставлялась в тубус микроскопа. Ее оптическая ось ориентировалась под углом -45° относительно нулевого положения предметного столика микроскопа. Предметный столик поворачивался на 45° и -45° . В случае 45° ось N_m образца совпадала с осью N_p кварца. При вводе кварцевой пластинки область между изогирами окрашивается в синий цвет (рис. 29а, нижний ряд). По ньютоновской шкале спектра переход от красноватого оттенка в синий означает суммирование набега фаз образца и кварцевой пластинки. Таким образом, между изогирами, ортогонально N_m направлена ось N_g , что соответствует направлению послынного роста кристалла, а ось N_p ортогональна поверхности пленки. В случае -45° наблюдается противоположная картина (рис. 29в) область между изогирами окрашивается в оранжевый цвет, то есть набег фаз вычитается, что подтверждает предыдущий результат. Данная ориентация осей отвечает отрицательному двуосному кристаллу. Значит, измеренное эллипсометрическим методом Δn соответствует $n_g - n_m \cong 2 \cdot 10^{-3}$. По измеренному углу между оптическими осями $2V$ и величине $n_g - n_m$ можно оценить величину $n_g - n_p$ [72]:

$$\operatorname{tg}^2 V = \frac{n_g^2 (n_m^2 - n_p^2)}{n_p^2 (n_g^2 - n_m^2)}. \quad (6)$$

Она составила: $n_g - n_p \cong 8 \cdot 10^{-2}$. Величина двулучепреломления $n_g - n_p \cong 8 \cdot 10^{-2}$ относится к сильному двулучепреломлению, что не характерно для кубической сингонии.

Двуосные кристаллы относятся к низшей категории. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженными анизотропными свойствами. В свою очередь низшая категория делится в зависимости от симметрии кристаллической решетки на три сингонии: ромбическую (орт ромбическую), моноклинную и триклинную. А ориентация индикатрисы, в частности, задается симметрией кристалла и, соответственно, в общем случае связана с его сингонией. Ромбической [68] (орт ромбической) сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) соответствует прямоугольная система координат, осевые отрезки неодинаковы, взаимная перпендикулярная симметрия плоскостей минерала соответствует главным сечениям индикатрисы. Кристаллографические оси должны совпадать с осями индикатрисы, любые оси индикатрисы могут соответствовать любым кристаллографическим осям. У моноклинной сингонии ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) примитивная ячейка – параллелепипед с одним косым углом. Одна из кристаллографических осей совпадают с осью вращения второго порядка, которая направлена вдоль оси индикатрисы. Две другие кристаллографические оси лежат в плоскости перпендикулярной первой, но их взаимное расположение и угол между ними не заданы симметрией кристалла. Они выбираются по ребрам кристалла. В триклинной сингонии ($a \neq b \neq$

$c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) примитивная ячейка самая несимметричная. Все оси координат не заданы элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии $c < a < b$. Оси индикатрисы в общем случае не параллельны кристаллографическим осям.

Чтобы определить сингонию ФК пленок необходимо соотнести оси индикатрисы (N_g, N_m, N_p) и кристаллографические оси решетки (a, b, c). Исходя из снимков электронной микроскопии, структура пленки с хорошей точностью представляет плотноупакованные слои (111) параллельные подложке. В первом приближении можно считать, что образцы имеют ГЦК решетку (рис. 30). Таким образом, ось индикатрисы N_g направлена вдоль оси роста кристалла, N_m лежит в плоскости пленки и ортогональна N_g , а ось N_p совпадает с нормалью к плоскости (111). Так как для ФК опаловых пленок ни одна из осей индикатрисы не совпадает с кристаллографической, следует заключить, что их сингония триклинная.

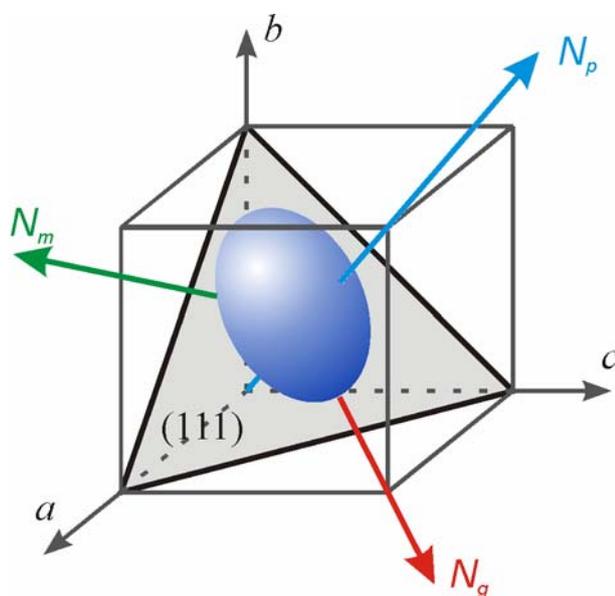


Рис. 30. Схематическая иллюстрация расположения оптической индикатрисы ФК пленки опала относительно кристаллической ГЦК-структуры. Направление послойного роста пленки совпадает с осью N_g .

Результаты проведенных измерений однозначно показывают отличие кристаллической решетки используемых пленок от ГЦК структуры в силу отсутствия требуемой симметрии. Причинами деформации решетки могут служить как асферическая форма отдельных МСЧК [73], так и анизотропия их пространственного расположения. Анализ снимков электронной микроскопии не выявил того или иного механизма. Следует полагать, что характерный размер деформации решетки вдоль плоскости пленки (111) может быть значительно меньше отдельных МСЧК. Также стоит отметить, что в работе использовались не отоженные образцы, что исключало деформацию структуры в момент отжига. А основными дефектами были трещины

разрыва и редко встречающиеся точечные дефекты, заключающиеся в отсутствии (вакансии) МСЧК. Такие возможные скрытые дефекты как ошибки укладки слоев (например, АВА...вместо АВС...) [74] не должны приводить к обнаруженному двулучепреломлению, поскольку характеризуются симметрией оси вращения шестого порядка. При этом очевидна корреляция направления некомпенсированных сил в момент формирования пленки (гравитационная сила в МПМ и сила поверхностного натяжения в МГУ) и направления оптических осей кристалла. Обнаружено, что при выравнивании диэлектрического контраста у ФК пленок поляризационные свойства исчезают. Таким образом, анизотропия определяется деформацией ГЦК решетки (изменением расстояния между МСЧК или их формой), а не внутренней структурой МСЧК. Это так же согласуется с тем фактом, что сами МСЧК состоят из аморфного кремнезема. Однако однозначно определить причину деформации затруднительно, вследствие отсутствия явных дефектов решетки ФК пленки и, вероятно, малого значения деформации в сравнении с размером МСЧК.

2.6 Выводы по 2-й главе

Вследствие формирования направленных дефектов кристаллическая структура ФК образцов может отличаться от кубической. Случайные неупорядоченные дефекты будут вносить дополнительное рассеяние при взаимодействии света с ФК. В случае направленности данных дефектов кубическая сингония может деформироваться в другие шесть менее симметричных (гексагональную, тригональную, тетрагональную, ромбическую, моноклинную, триклинную) и обладать характерными для них свойствами, в частности, двулучепреломлением. При этом в отличие от электронной и атомно-силовой микроскопии оптические поляризационные методы выявляют интегральные по всему объему дефекты структуры, что важно для создания различных приложений на основе ФК.

В настоящей работе впервые выявлено наличие поляризационных осей у монокристаллических пленок опала, полученных широко используемыми методами: МПМ и МГУ. Наличие поляризационных свойств обусловлено формированием направленных дефектов при получении ФК пленок. Дефекты формируются вдоль действия некомпенсированных сил. Подобные поляризационные свойства могут формироваться и при использовании других методов получения ФК пленок.

Методом коноскопии установлено, что оптическая индикатриса ФК пленок отвечает отрицательному двуосному кристаллу, у которого оси индикатрисы не совпадают с кристаллографическими координатными осями. Этот факт свидетельствует о триклинной сингонии элементарной ячейки ФК. Было показано, что измеренные поляризационные свойства проявляются вследствие деформации кристаллической структуры, которая вызвана смещением центров МСЧК от их ожидаемого положения. Причиной такой деформации может служить асферическая форма отдельных МСЧК либо анизотропия их пространственного расположения. Влияние двулучепреломления в ФК пленках на распространение света хорошо описывается в терминах кристаллооптики.

Обнаруженные поляризационные особенности ФК пленок следует учитывать при создании элементов фотоники и различных сенсоров.

ГЛАВА 3. ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ

Возрастающая потребность контроля влажности в различных областях промышленности, медицине и жизнедеятельности привела к разработке и созданию большого перечня различных гигрометров. Одна из основных проблем создания универсального датчика заключается в том, что обычно измеряется не сама влажность, а некоторая, зависящая от нее, физическая величина (электрическое сопротивление, емкость, сила натяжения и др.). При этом показания имеющихся гигрометров зависят как от влажности, так и от других внешних условий (электрические и магнитные шумы, различные газовые примеси, запыленность), а их временная деградация приводит к необходимости регулярной калибровки. К наиболее прямым методам измерения влажности можно отнести измерение массы воды в заданном объеме газа. Однако подобные системы громоздки и применяются редко.

К сегодняшнему дню разработаны различные датчики на основе ФК, а количество работ в данной области непрерывно растет. В частности, как показано в главе 1, были разработаны различные датчики влажности воздуха. Целый класс работ [52-55] посвящен созданию оптических гигрометров на основе ФК составленных из полимеров - гидрогелей. Гидрогели поглощают/испаряют влагу из воздуха изменяя тем самым период и показатель преломления структуры ФК. В зависимости от относительной влажности меняется положение и коэффициент пропускания стоп-зоны. Предложенные гигрометры отличаются (в десятки раз) своей чувствительностью и временем отклика. К преимуществам таких датчиков можно отнести простоту изготовления и возможность регистрации влажности глазом по изменению цвета пленки. Недостатком предложенных гигрометров является нелинейный спектральный отклик положения стоп-зоны от относительной влажности, часто имеющий зависимость, близкую к экспоненциальной. Также возможно нелинейное время отклика в зависимости от увеличения или уменьшения влажности. В некоторых работах [54] наблюдается гистерезис положения стоп-зоны, количество поглощенных молекул воды для двух процессов (адсорбции и десорбции) может быть различно при одной и той же относительной влажности. Существенным ограничением применимости рассмотренных гигрометров может стать их временная деградация (например, выгорание при солнечном свете) и зависимость показаний от внешних условий (например, температуры). В основном данные недостатки объясняются тем, что предложенные датчики состоят из полимеров имеющих сильную зависимость от внешних условий.

В данной главе приведены измерения оптических свойств ФК пленок опала в зависимости от температуры и влажности. На основе проведенных измерений был предложен

новый колориметрический датчик относительной влажности, обладающий высокой стабильностью и не требующий калибровки. Чувствительным элементом датчика являются композиты на основе ФК пленки и гигроскопических солей.

3.1 Зависимость положения стоп-зоны фотонно-кристаллических пленок опала от температуры и относительной влажности

Используемые ФК пленки после получения не подвергались дополнительной термической обработке (отжигу). Вследствие этого отдельные МСЧК могли сохранять подвижность относительно ГЦК структуры пленки. Поэтому, как и в работах [62,63], при увеличении относительной влажности с 20% до 80% наблюдалось незначительное (~ 8 нм) смещение стоп-зоны в длинноволновую область спектра (рис. 31). Зависимость смещения от относительной влажности имеет линейный характер. Изменение положения стоп-зоны объясняется капиллярной конденсацией влаги на поверхности МСЧК, что приводит к увеличению постоянной решетки [63] и эффективного показателя преломления [62].

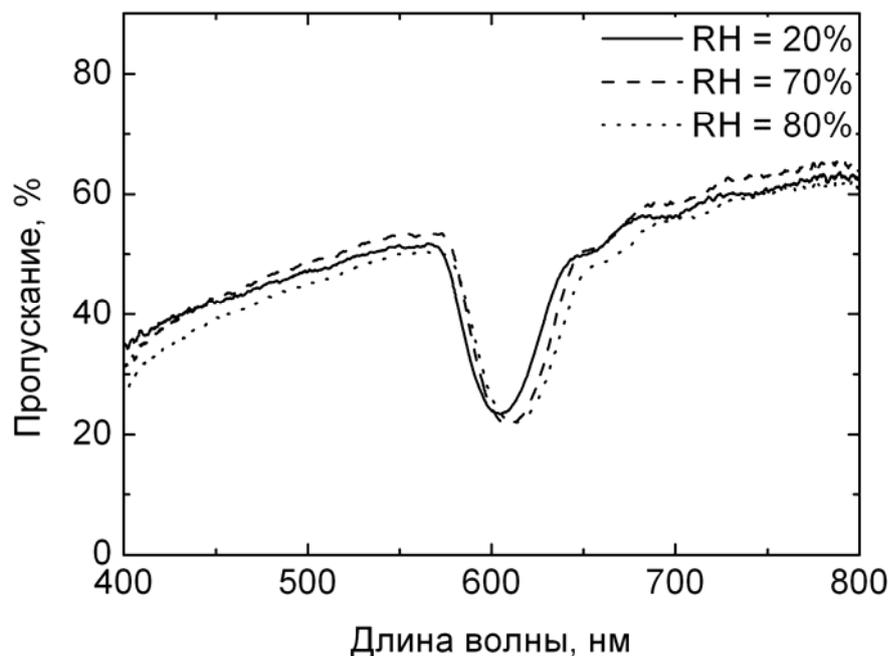


Рис. 31. Спектры пропускания ФК пленки опала, измеренные при различных значениях относительной влажности. Увеличение влажности с 20% до 80% приводит к незначительному (~ 8 нм) смещению стоп-зоны в длинноволновую область.

При измерении зависимости положения стоп-зоны от температуры, для исключения влияния перепадов влажности, ФК пленка помещалась в герметичную кювету размером $10 \times 10 \times 10$ см³. В кювете размещался осушитель воздуха – силикагель. Ввод и вывод излучения осуществлялся через прозрачные окна кюветы. Было установлено, что увеличение температуры с 25° до 80°С лишь незначительно (менее 6 нм) сдвигает положение стоп-зоны в

длинноволновую область спектра. Нагрев изменяет постоянную ГЦК решетки вследствие теплового расширения МСЧК. Коэффициент линейного теплового расширения кремнезема составляет 10^{-6} м/(м·К). Согласно формуле (1), стоп-зона при нагреве на 55°C, должна сдвигаться лишь на 0.02 нм. Расхождение расчетных и экспериментальных данных объясняется относительно большой погрешностью измерений. При подобных измерениях необходимо обеспечить равномерный нагрев пленки и высокую точность позиционирования. Поворот на 1.5 градуса приводит к такому же сдвигу стоп-зоны. Более того, ФК пленки были сформированы на стеклянных подложках, коэффициент линейного теплового расширения которых в 10 раз больше.

3.2 Зависимость положения стоп-зоны фотонно-кристаллических пленок опала инфильтрованных гигроскопическими солями от относительной влажности

В ходе исследований было обнаружено, что ФК пленки опала приобретают сильную чувствительность к относительной влажности воздуха при их инфильтрации растворами гигроскопических солей. Вследствие гигроскопических свойств солей превышение порогового значения влажности переводит их в насыщенные растворы. Относительная влажность над насыщенными водными растворами солей хорошо известна (см. Приложение Б), и их часто используют для поверки существующих гигрометров. Концентрация солей подбиралась таким образом, чтобы объем насыщенного раствора соли был равен объему пор опала. В отсутствие влаги количество нанесенной соли мало и практически не влияет на оптические свойства опаловых пленок. Показатель преломления насыщенного раствора соли близок к показателю преломления кремнезема, поэтому при увеличении влажности выше равновесного значения для заданной соли диэлектрический контраст пропадает и опал становится прозрачным. Это свойство характерно, именно, для тонких пленок опала, где вследствие малого количества слоев диэлектрический контраст влияет на коэффициент отражения в области стоп-зоны.

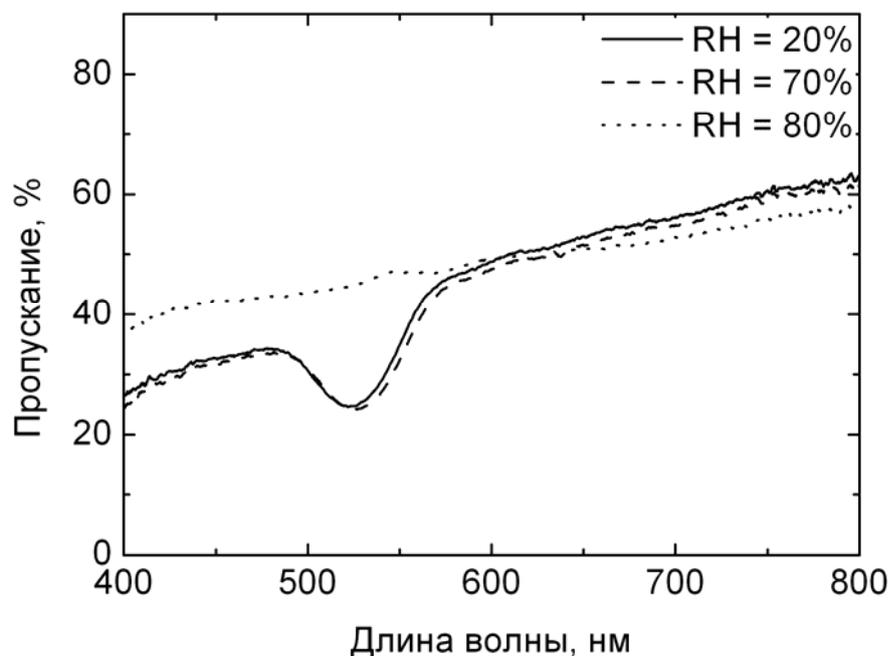


Рис. 32. Спектры пропускания ФК пленки опала с нанесенной солью NaCl, измеренные при различных значениях относительной влажности. Увеличение влажности с выше 75% приводит к исчезновению стоп-зоны.

Увеличение относительной влажности выше равновесного значения для данной соли приводит к резкому увеличению пропускания пленок в спектральной области стоп-зоны, что можно наблюдать при помощи оптических приборов и визуально. На рис. 32 показана данная зависимость для опаловой пленки с нанесенной солью NaCl. Видно, что для этой пленки было достигнуто увеличение пропускания в два раза. Подбор оптимальной концентрации соли и использование пленок высокого качества позволяло достигать увеличения пропускания в 10 раз, при этом не наблюдалось деградации пленок. Нанесение растворов солей высокой концентрации и циклическое изменение влажности приводило к разрывам решетки опала и постепенной деградации пленок.

Проводились измерения для различных солей. На рис. 33 показана пленка опала с нанесенными солями LiCl (в виде буквы Н), NaCl (Г) и KCl (У). Как было показано в работе [75], где LiCl использовался в качестве чернил для создания перезаписываемой бумаги на основе ФК, растворы солей можно наносить произвольным образом. При постепенном увеличении относительной влажности сначала проявляется область с LiCl ($RH > 14\%$), далее область с NaCl ($RH > 76\%$), и затем область с KCl ($RH > 85\%$). При дальнейшем увеличении влажности и образовании конденсата области с нанесенными солями расплывались, однако чувствительность к изменению влажности сохранялась. С уменьшением влажности пленка опала приобретала первоначальные спектральные характеристики. Для предотвращения смешивания различных солей при конденсации влаги, рекомендуется наносить лишь одну соль на пленку опала либо делить пленку на отдельные физические разнесенные сегменты с различными солями. Явление просветления пленки в области стоп-зоны обратимо. Десятки циклов изменения влажности не выявили деградации. Для проверки стабильности при частой конденсации влажности пленки с нанесенной солью помещалась в большой объем стоячей дистиллированной воды на два месяца, а затем высушивалась. Даже после этого пленка была все еще чувствительна к относительной влажности воздуха. Это связано с тем, что опал имеет высокопористую структуру. Как показывалось ранее (рис. 17) лишь 74% объема опала занимают МСЧК, которые также состоят из более мелких частиц.

Таким образом, при разделении пленки опала на отдельные сегменты с нанесенными различными солями, даже многократная конденсация влаги будет допустима для этих систем. Это выгодно отличается от других гигрометров, поскольку в технических требованиях для большинства приборов конденсации влаги не допускается. Точные значения относительной влажности, при которых соли переходят в насыщенные растворы, приведены в справочной литературе (см. Приложение Б). Сравнение измерений относительной влажности при этих значениях на основе ФК пленок опала и коммерческого датчика влажности емкостного типа показало, что последний приобрел погрешность измерения 2% вследствие временной

деградации за 2 года использования. Стоит отметить, что производители, выпускающие коммерческие датчики влажности, рекомендуют проводить ежегодную калибровку для достижения точных измерений. Также для калибровки выпускаются специальные наборы солей. Для датчика, предложенного в данной работе, этого не требуется.

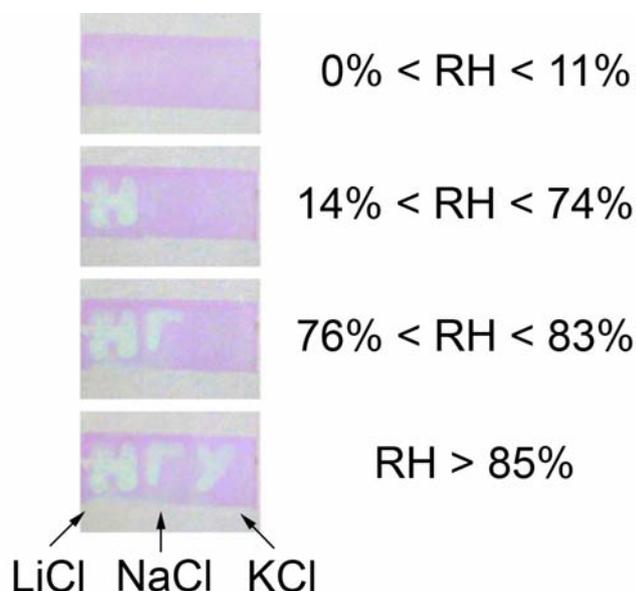


Рис. 33. Фотографии ФК пленки опала при различной относительной влажности воздуха (RH). На различные области пленки нанесены соли LiCl (в виде буквы H), NaCl (Г), KCl (У).

Имеющийся дискретный набор солей позволяет контролировать относительную влажность во всем диапазоне с точностью более 10%. Чувствительность и точность предложенного датчика влажности на основе ФК пленок опала можно существенно улучшить, оснастив их нагревательными и/или охладительными (например, элементы Пельтье) модулями. При этом наличие лишь одной соли будет достаточно для измерения относительной влажности практически во всем диапазоне. Дополнительный нагрев позволит производить точные измерения в области точки росы, что является сложной задачей для существующих гигрометров [76]. Пересчет относительной и абсолютной влажностей воздуха для различных температур может быть выполнен исходя из уравнения Клапейрона - Клаузиуса. Пример такого расчета в соответствии с [77] приведен в Приложении В.

3.3 Выводы по 3-й главе

Опаловая ФК структура, как матрица, представляет большой интерес для создания различных устройств фотоники и датчиков. Ее свойства слабо зависят от окружающей температуры и влажности. А высокоразвитая внутренняя структура открывает широкие перспективы для создания различных композитов. На основе композита ФК пленки и гигроскопических солей был разработан новый датчик относительной влажности. Гигроскопические соли часто используются на практике для проверки существующих гигрометров, что обусловлено высокой стабильностью солей, а также тем, что их насыщенные водные растворы в равновесных условиях поддерживают постоянную влажность над своей поверхностью. В связи с этим, разработанный датчик влажности характеризуется высокой стабильностью, точностью и отсутствием необходимости калибровки, что выгодно его отличает от существующих коммерческих предложений. Подбор солей позволяет создавать датчики влажности, специализированные для конкретных приложений. Стоит отметить, что предложенный датчик является колориметрическим. Поэтому изменение относительной влажности можно регистрировать при помощи оптических приборов, а также визуально, в отсутствии электроснабжения.

ГЛАВА 4. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ КРАСИТЕЛЯМИ ПИРИЛОЦИАНИНОВОГО РЯДА

Разработка методов определения паров аминов в воздухе является актуальной задачей, поскольку они представляют собой компоненты загрязняющих, взрывчатых и отравляющих веществ. Среди существующих методов регистрации примесей веществ в газовой фазе (масс-спектрометрия, спектроскопия) можно выделить люминесцентный метод. Люминесцентный метод регистрации малого количества вещества является одним из наиболее чувствительных, поскольку позволяет проводить измерения в многокомпонентных средах при нулевом уровне фоновых сигналов. Данный метод нашел применение для определения следов газовых примесей в воздухе [78-80].

Пирилоцианиновые красители являются новым перспективным типом чувствительных люминесцентных хромофоров вследствие взаимодействия с различными органическими соединениями [81]. Ранее была показана возможность детектирования первичных ароматических аминов при применении в качестве сенсорных соединений пирилоцианиновых красителей [82,83]. Изменение люминесценции связано с протеканием необратимой реакции между пирилоцианиновым красителем и амином с образованием в качестве продукта реакции пиридоцианинового красителя. Однако измерения в указанных работах проводились в растворе, в газовой фазе алифатические амины не определялись. Поэтому актуальной остается задача определения примесей алифатических первичных аминов на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК) в газовой фазе.

В данной главе изучены оптические свойства трех новых синтезированных пирилоцианиновых красителей, измерен их квантовый выход. На основе композитов пирилоцианиновых красителей и наноструктур кремнезема показано селективное детектирование паров первичных алифатических аминов. Использование ФК матрицы и анодированного алюминия позволили многократно усилить оптический отклик системы до уровня измерения ПДК *n*-бутиламина для человека.

4.1 Пирилоцианиновые красителями с наноструктурами кремнезема

Для увеличения адгезионных свойств красителей с подложками и, в частности, со стеклянной подложкой, на которой адсорбция красителя происходит слабо, использовались пирилоцианиновые красители, ковалентно связанные с силоксановым олигомером [84]. Ковалентное связывание пирилоцианинового красителя с силоксановым олигомером позволяет получать методом центрифугирования стабильные тонкие пленки, обладающие хорошей адгезией к различным типам поверхности.

Способ модификации кремнеземных матриц пирилоцианиновыми красителями описан в патенте [85].

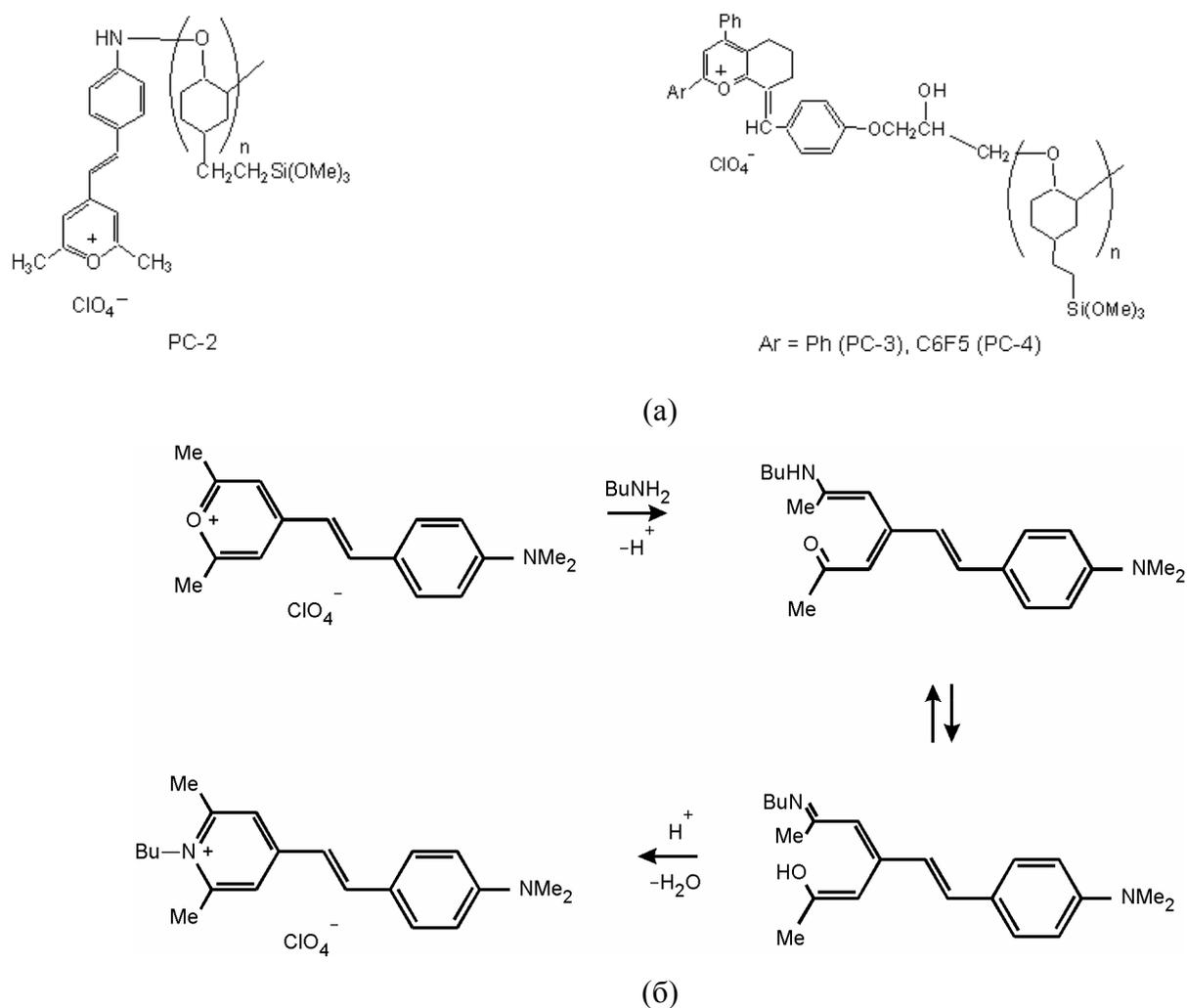


Рис. 34. (а) Структурные формулы красителей PC-2, PC-3 и PC-4, связанных с силоксановыми олигомерами. (б). Общая схема реакции пирилоцианиновых красителей с бутиламиноном на примере красителя PC-2.

На рис. 34а приведены структуры прекурсоров на основе силоксановых олигомеров, модифицированных пирилоцианиновыми красителями (условные названия: РС-2, РС-3 и РС-4, соответственно).

Для приготовления прекурсора РС-2 использовали реакцию триметокси[2-(7-оксабицикло[4.1.0.]гепт-3-ил)-этил]силана с фенилгидразоном *l*-аминобензальдегида, для приготовления прекурсоров РС-3 и РС-4 – с 4-(оксиран-2-илметокси)бензальдегидом [86]. Полученные соолигомеры вводили в реакцию с солями пирилия (перхлоратом 2,4,6-триметилпирилия для РС-2, перхлоратом 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохроменилия для РС-3 и перхлоратом 2-перфторфенил-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохроменилия [87] для РС-4), дальнейшую обработку проводили по методике, приведенной в [85]. В работе использовались метанольные растворы полученных олигомеров.

Красители РС-2, РС-3 и РС-4 обладают флуоресценцией в видимой области спектра и имеют большой стоксов сдвиг (~100 нм). Матрица кремнезема снижает возможность димеризации молекул красителя и обеспечивает его флуоресценцию в твердом виде, являясь при этом газопроницаемой.

Силоксановые олигомеры, модифицированные пирилоцианиновыми красителями (РС2, РС3, РС4), наносили на подложку центрифугированием из растворов в метаноле. После высыхания пленки, за счет сшивок по связям кремний-кислород, образуется нерастворимая матрица. Экспериментально измеренная зависимость интенсивности флуоресценции пленок на различных подложках от количества нанесенного красителя использовалась для оценки их толщин (рис. 35). Использовались пленки толщиной до 20 нм. Толщина пленок, нанесенных на стекло, контролировалась на оптическом профилометре WLI LAB.

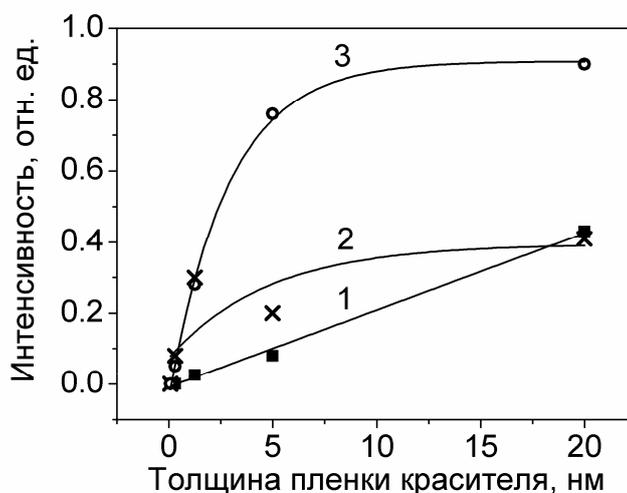


Рис. 35. Интенсивность флуоресценции пленок красителя РС-3 на различных подложках (1 – стекло, 2 – фотонно-кристаллическая пленка опала, 3 – оксидированный алюминий) в зависимости от толщины.

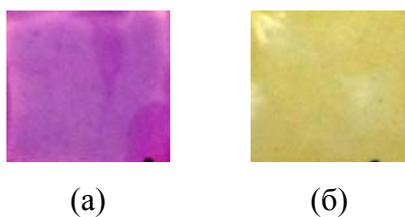


Рис. 36. Фотография пленки с красителем РС-3 до (а) и после (б) реакции с *n*-бутиламином.

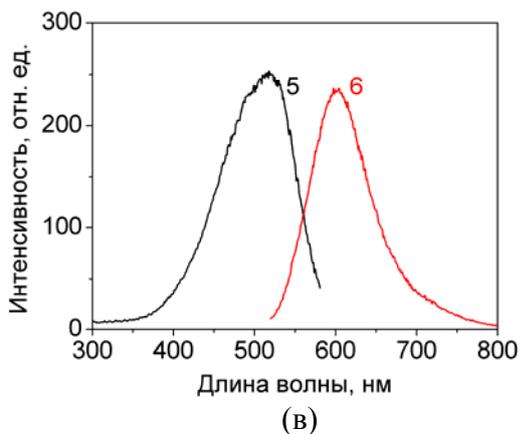
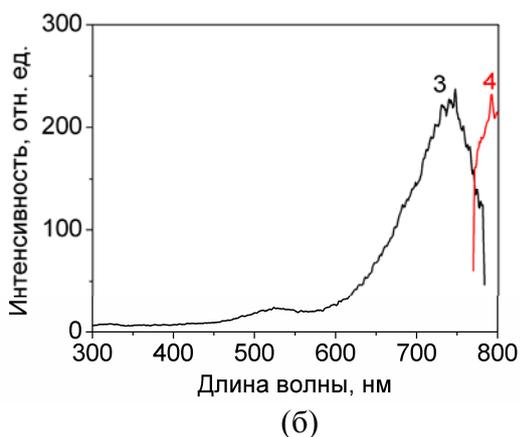
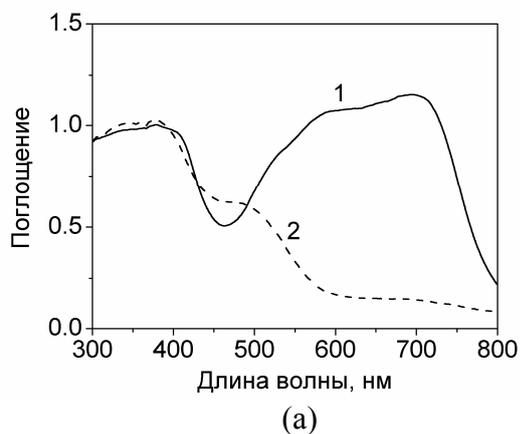


Рис. 37. (а) Спектры поглощения РС-2 до (1) и после (2) реакции с *n*-бутиламином* .

(б) Спектр возбуждения (3) и флуоресценции (4) пирилоцианина РС-2.

(в) Спектр возбуждения (5) и флуоресценции (6) пиридоцианина РС-2

* Спектр поглощения менялся схожим образом при взаимодействии со всеми исследованными аминами.

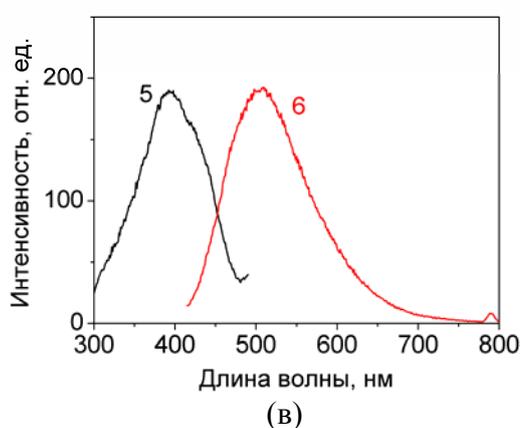
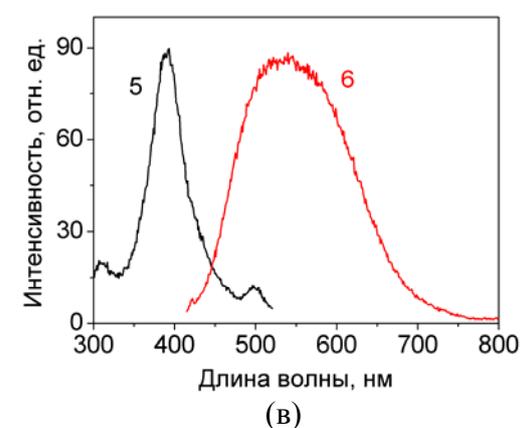
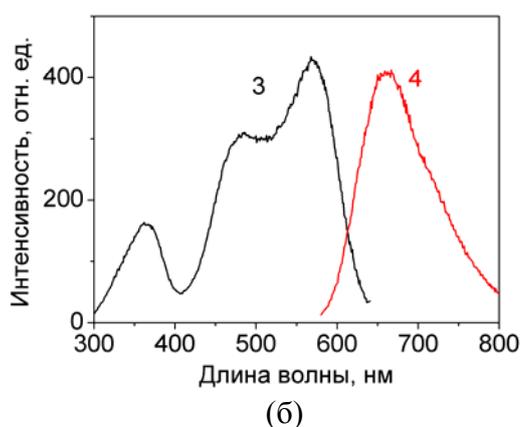
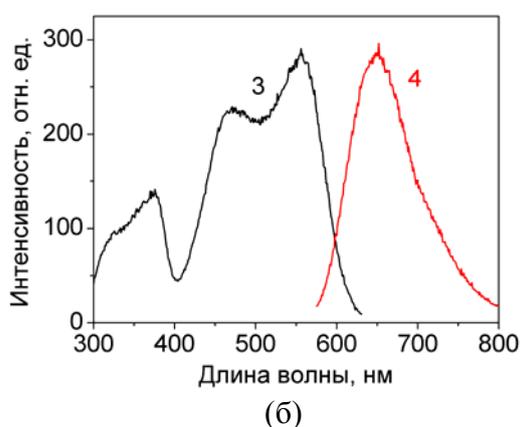
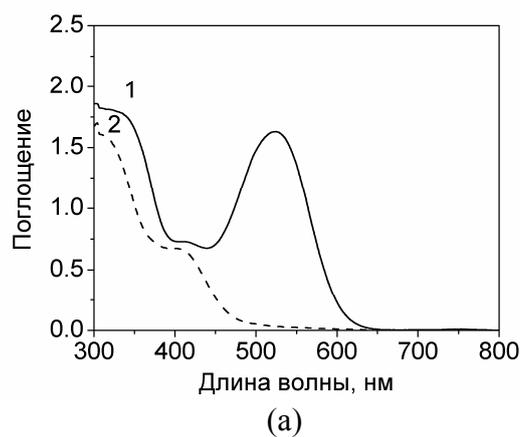
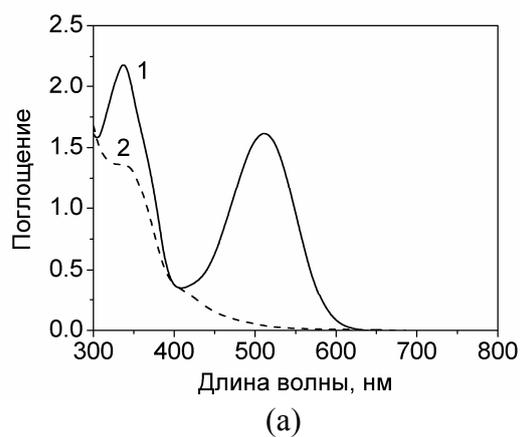


Рис. 38. (а) Спектры поглощения РС-3 до (1) и после (2) реакции с *n*-бутиламином*.

(б) Спектр возбуждения (3) и флуоресценции (4) пирилоцианина РС-3.

(в) Спектр возбуждения (5) и флуоресценции (6) пиридоцианина РС-3.

Рис. 39. (а) Спектры поглощения РС-4 до (1) и после (2) реакции с *n*-бутиламином*.

(б) Спектр возбуждения (3) и флуоресценции (4) пирилоцианина РС-4.

(в) Спектр возбуждения (5) и флуоресценции (6) пиридоцианина РС-4.

* Спектр поглощения менялся схожим образом при взаимодействии со всеми исследованными аминами.

Протекание реакции пирилоцианиновых красителей с различными аминами можно наблюдать визуально и на спектральных приборах. При добавлении первичных алифатических аминов пирилоцианиновые красители превращаются в пиридоцианиновые, обладающие флуоресценцией, смещенной в коротковолновую область спектра. В случае красителя РС-3 это приводит к изменению пурпурной окраски на желтую (рис. 3б). На рис. 34б в качестве примера приведена общая схема реакции для всех красителей. При взаимодействии пирилоцианиновых красителей с аммиаком и *n*-толуидином в этих условиях пиридоцианины не формируются, у продуктов реакции люминесценция не наблюдается. Краситель РС-3 обесцвечивается. Таким образом, по спектру флуоресценции продуктов возможно определить тип аминов, вступивших в реакцию с исходным красителем. Если же рассматривать только спектр поглощения, то при взаимодействии пирилоцианиновых красителей со всеми исследованными аминами он менялся схожим образом (рис. 37а, 38а, 39а).

Перед измерением предельной детектируемой концентрации аминов из трех синтезированных пирилоцианиновых красителей был выбран наиболее перспективный для данной задачи – РС-3. Как было ранее показано, для селективного обнаружения взаимодействия пирилоцианиновых красителей с различными аминами необходимо рассматривать флуоресценцию до и после реакции. По интенсивности флуоресценции исходного пирилоцианинового красителя (рис. 38б, длина волны 650 нм) можно определить его первоначальное количество. Если данная интенсивность снизилась, можно утверждать, что произошла реакция с каким-либо амином. В то же время рост интенсивности флуоресценции пиридоцианинового красителя (рис. 38в, длина волны 540 нм) позволяет оценить количество первичного алифатического амина, вступившего в реакцию. Соответственно, для селективного детектирования аминов необходимо одновременно проводить измерения флуоресценции на двух длинах волн: реагентов и продуктов реакции. Точность таких измерений будет определяться рядом таких свойств, как: высокий квантовый выход флуоресценции, фотостабильность, малая ширина спектров, большая разница между длинами волн максимумов флуоресценции реагентов и продуктов реакции.

Таблица 1. Измеренные квантовые выходы метанольных растворов синтезированных красителей РС-2, РС-3 и РС-4

№ красителя	Квантовый выход, %	
	до реакции с <i>n</i> -бутиламином	после окончания реакции с <i>n</i> -бутиламином
РС-2	0.1	0.7
РС-3	1.4	0.6
РС-4	0.4	0.1

Все три красителя в виде пленок обладали хорошей временной стабильностью – в течение полугода пленки красителя в отсутствие реакции с аминами не меняли своих оптических свойств. В данной работе были измерены квантовые выходы и спектральные свойства синтезированных пирилоцианиновых и соответствующих пиридоцианиновых красителей, разведенных в метаноле (рис. 37, 38, 39, Таблица 1). Пиридоцианновые красители были получены в результате реакции с *n*-бутиламином. Квантовые выходы определяли по методике, описанной в [88, 89]. Оказалось, что краситель РС-2 имеет низкий квантовый выход – 0,1% до реакции с аминами. Данное свойство полезно для ряда задач, где рассматривается флуоресценция продуктов реакции на фоне нулевого исходного сигнала [90], однако не подходит для метода детектирования первичных алифатических аминов, описанного выше. Красители РС-3 и РС-4 обладают практически одинаковыми спектральными свойствами (рис. 38, 39). Исследования показали, что краситель РС-3 обеспечивает наибольшую чувствительность к парам аминов. Краситель РС-3 характеризуется четырехкратно большим квантовым выходом, чем РС-4, поэтому он был выбран для получения максимальной чувствительности. Кроме того, длины волн возбуждения РС-3 и полученного из него пиридоцианина совпадают с длинами волн широко распространенных лазерных источников (532 нм и 407 нм, соответственно). Стоит отметить, что малый квантовый выход (<1%) типичен для пирилоцианиновых красителей [81,91], и в связи с возросшим интересом к их применению в качестве флуоресцентных меток, в настоящее время идет поиск методов его увеличения [81].

4.2 Чувствительность детектирования *n*-бутиламина

Эксперименты показали, что твердотельные тонкие пленки синтезированных пирилоцианиновых красителей, ковалентно связанных с матрицей кремнезема, имеют хорошую механическую стойкость, фотостабильность и хорошо взаимодействуют с различными аминами в газовой фазе. Пиридоцианины, формирующиеся при взаимодействии исходного пирилоцианинового красителя с различными алифатическими аминами такими как *n*-бутиламин, *n*-гексиламин, *n*-октиламин обладают схожими между собой спектральными свойствами. Поэтому далее приведены результаты для *n*-бутиламина.

Для выяснения влияния природы адсорбирующей подложки на чувствительность определения аминов были выбраны три типа носителя: стекло, анодированный алюминий, пленки искусственного опала. Стекло в данном случае являлось реперным образцом. Подложки из анодированного алюминия [92-94] и искусственного опала [66-67] имеют развитую пористую структуру, увеличивая эффективную площадь для нанесения люминофора и, таким образом, снижают эффект концентрационного тушения. Оба типа подложек позволяют получить усиление люминесценции до двух порядков величины.

В экспериментах использовались пленки опала толщиной ~ 2 мкм (рис. 15, 17). Использование пленок опала в качестве селективного зеркала позволяло пространственно разделять излучение возбуждения и флуоресценции.

Пленка анодированного алюминия формировалась на фольге толщиной 250 мкм. Анодированный слой имел глубину 40-65 мкм (рис. 40). Максимальный размер пор составил ~ 100 нм. Подложка из анодированного алюминия имела матовую поверхность с малым коэффициентом отражения ($< 4\%$ при нормальном падении света в области спектра 300-800 нм) и большим рассеянием. При измерении флуоресценции использовались отрезающие светофильтры для уменьшения фонового сигнала рассеяния от возбуждающего излучения. Отличительным свойством подложки из анодированного алюминия является практически полное отсутствие автофлуоресценции в широком диапазоне длин волн, что сложно реализовать при использовании подложки из стекла.

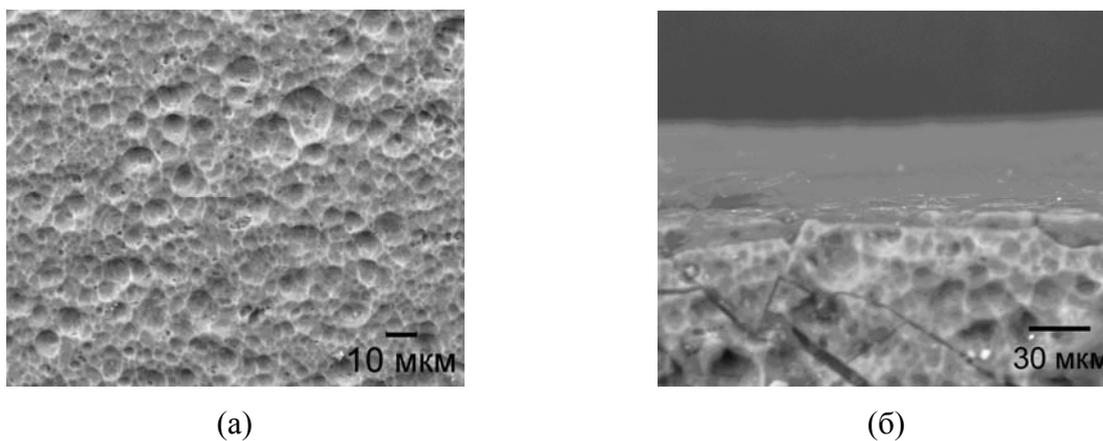


Рис. 40. Изображения структуры поверхности анодированного алюминия (а) и ее скола (б), полученные на электронном микроскопе ТМ3000 Hitachi.

Для сравнения равные объемы метанольного раствора олигомера, модифицированного флуорофором, наносились на различные подложки. При увеличении концентрации флуорофора, нанесенного на три типа подложек, наблюдался монотонный рост сигнала флуоресценции (рис. 35). С ростом концентрации красителя на стекле сигнал флуоресценции увеличивался пропорционально. При малых концентрациях сигналы флуоресценции красителя, нанесенного на опал и анодированный алюминий, примерно равны и в ~ 10 раз больше, чем на стекле. Далее с ростом концентрации происходит экспоненциальное уменьшение сигнала флуоресценции. По всей вероятности, такой характер связан с концентрационным тушением флуоресценции красителя. При малых концентрациях на подложках из опала и анодированного алюминия молекулы разнесены достаточно далеко друг от друга вследствие развитой пористой поверхности и тушения не наступает. С ростом количества красителя площади поверхности становится недостаточно. При этом для подложки из алюминия диапазон концентрации красителя, при котором не наступает тушения, шире. Это объясняется тем, что существующие в настоящее время методы не позволяют получать толстые пленки опала хорошего качества и их пористость ограничена. В то же время пористость анодированного алюминия может существенно варьироваться в зависимости от параметров его получения. Недостатком подложки из анодированного алюминия для измерения флуоресценции является наличие фона из-за большого рассеяния возбуждающего излучения. Для снижения фона перед фотодетектором устанавливались светофильтры. При нанесении малых толщин пленок красителя подложки из анодированного алюминия и опала давали схожие сигналы интенсивностей флуоресценции, при больших толщинах использовались только подложки из анодированного алюминия.

Для измерения предельной концентрации детектирования *n*-бутиламина пленка с красителем РС-3, размещалась в герметичной камере размером $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$. Капля объемом

10 мкл раствора *n*-бутиламина в метаноле заданной концентрации размещалась внутри камеры на нагревателе и в начале измерений испарялась за время ~5 сек. Оптическая схема возбуждения и регистрации флуоресценции располагалась снаружи камеры. Прозрачные окна камеры позволяли заводить возбуждающее излучение и вывод флуоресценции. Для возбуждения флуоресценции пирилоцианинового и пиридоцианинового красителей использовались полупроводниковые лазеры с длинами волн излучения 532 нм и 407 нм, соответственно. Регистрация осуществлялась под углом 90° относительно системы возбуждения астрономической CCD камерой QHY6. На камере был установлен объектив Гелиос-44 с переходными кольцами. Расстояние от камеры до объекта составило 35 см. Получение изображения с камеры позволяло одновременно измерять сигнал и фон флуоресценции при выборе области с нанесенным красителем и без него. Непосредственно перед объективом камеры попеременно устанавливались светофильтры с максимумами пропускания на длинах волн 660 нм и 550 нм, что позволяло измерять интенсивности флуоресценции пирилоцианинового и пиридоцианинового красителей. Максимальная частота смены фильтров определялась экспозицией камеры, которая в большинстве экспериментов составляла 1 секунду.

Характерные временные зависимости изменения сигнала флуоресценции пирилоцианинового и пиридоцианинового красителей приведены на рис. 41. Видно, что распад пирилоцианинового красителя происходит значительно быстрее, чем формирование пиридоцианинового красителя. На графиках приведена аппроксимация экспериментальных данных экспоненциальной зависимостью. Полученные показатели экспоненты равны 25 сек. и 10 мин. При этом время отклика (изменение сигнала от 0.1 до 0.9 величины) реакции красителя РС-3 с аминами составляло 1 мин, а формирование соответствующего пиридоцианинового красителя 20 мин.

С уменьшением детектируемой концентрации *n*-бутиламина использовались более тонкие пленки красителя. Толщина подбиралась таким образом, что практически весь исходный краситель успевал прореагировать за время порядка 10 минут. Это позволяло снизить погрешность измерения, вызванную одновременной флуоресценцией пирилоцианинового и пиридоцианинового красителей.

Минимальная толщина пленок красителя РС-3, при которой можно было явно регистрировать флуоресценцию, составила порядка 5 нм. Минимальная концентрация *n*-бутиламина, которую удалось зарегистрировать, составила 1 ppm при использовании в качестве подложки стекла и 0,1 ppm в случае подложки из ФК пленки опала или анодированного алюминия, соответственно, что в десять раз меньше, чем ПДК для человека. Различная

чувствительность объясняется различной интенсивностью флуоресценции красителя на подложках.

Если в детектируемый объем напускались пары аминов, не входящих в группу первичных алифатических аминов (использовался аммиак и *n*-толуидин), интенсивность флуоресценции пирилоцианинового красителя в области 650 нм также снижалась, однако какого-либо роста интенсивности флуоресценции пиридоцианинового красителя вблизи 550 нм не было зафиксировано.

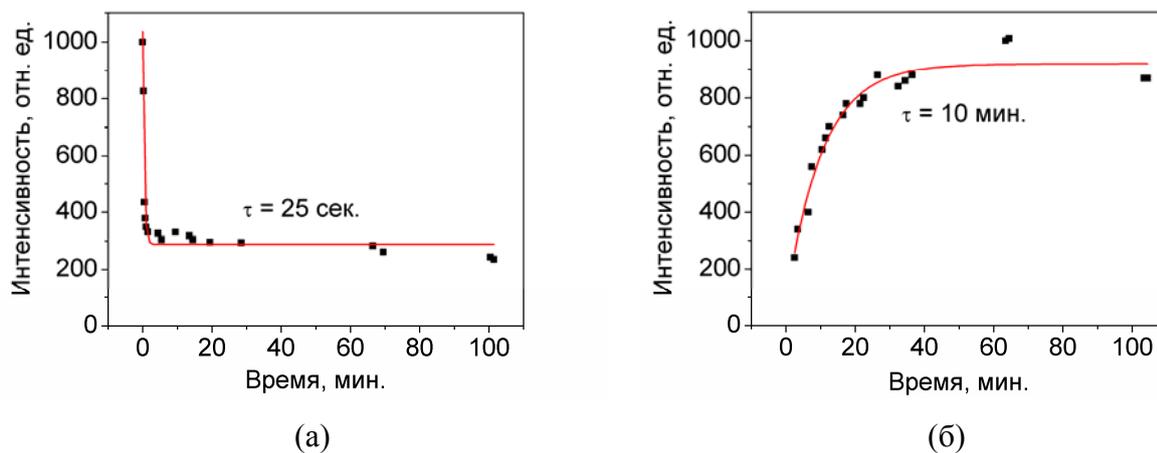


Рис. 41. Временная зависимость интенсивностей флуоресценции (а) пирилоцианинового и (б) пиридоцианинового красителей РС-3. В нулевой момент времени проводился напуск *n*-бутиламина заданной концентрации.

4.3 Выводы по 4-й главе

В работе измерен квантовый выход люминесценции трех новых синтезированных красителей пирилоцианинового ряда. Красители ковалентно связанные с матрицей силоксанового олигомера, обладают флуоресценцией как в растворе, так и в твердом виде. С использованием пирилоцианиновых красителей исследованы различные подложки для детектирования первичных алифатических аминов в газовой фазе. Обнаружено, что при малых концентрациях интенсивность флуоресценции красителя, нанесенного на ФК пленку опала и анодированный алюминий, по сравнению с флуоресценцией на стекле в 10 раз выше. Диапазон концентраций, при которых не наступает тушения красителя, на анодированном алюминии шире, чем на опале. Однако в силу большого рассеяния возбуждающего излучения на поверхности анодированного алюминия, использование данного типа подложки возможно только в случае применения дополнительных отрезающих светофильтров. Применение опала как селективного зеркала позволяет снизить фон излучения возбуждения в отсутствие светофильтров.

Продуктом взаимодействия пирилоцианинов с алифатическими первичными аминами являются соответствующие пиридоцианины. Изучены наиболее важные физико-химические свойства красителей, определяющие предельную чувствительность и селективность метода. В итоге показано селективное детектирование паров *n*-бутиламина концентрацией меньшей, чем ПДК для человека, при использовании красителей пирилоцианинового ряда.

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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов на основе силоксановых олигомеров и пирилоцианиновых красителей, которые селективно реагируют с первичными алифатическими аминами с характерным изменением спектров флюоресценции. Использование фотонно-кристаллических пленок опала в качестве матрицы для нанокомпозитов позволяет повысить чувствительность детектирования аминов в 10 раз, по сравнению со стеклянной подложки. Показана возможность детектирования паров *n*-бутиламина концентрацией меньшей, чем ПДК для человека, при использовании пирилоцианиновых красителей в наноразмерной матрице опала.

СПИСОК 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. Birks T.A., Knight J.C., Russell P.St.J. Endlessly single-mode photonic crystal fiber // *Optics Letters*. – 1997. – V. 22. – № 13. – P. 961–963.
4. Russell P.St.J. Photonic crystal fibers // *Science*. – 2003. – V. 299. – P. 358-362.
5. Russell P.St.J. Photonic crystal fibers // *J. Lightwave Technol.* – 2006. – V. 24. – № 12. – P. 4729-4749.
6. Pustai D.M., Sharkawy A., Shi, Sh., Prather D.W. Tunable photonic crystal microcavities // *Applied Optics*. – 2002. – V. 41. – № 26. – P. 5574-5579.
7. Lopez C. Material aspects of photonic crystals // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – № 20. – P. 1679-1704.
8. Waterhouse G.I.N., Waterland M.R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26. – P. 356–368.
9. 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.
10. Nair R.V., Vijaya R. Photonic crystal sensors: An overview. // *Progress in Quantum Electronics* – 2010. – V. 34. – P. 89–134.
11. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* – Princeton University Press – 1995. – 304 P.
12. Быков В.П. Спонтанное излучение в периодической структуре // *ЖЭТФ*. – 1972. – Т.62. – №.2. – С. 505-513.
13. Busch K., John S. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems // *Phys. Rev. E*. – 1998. – V. 58 – № 3. – P. 3896-3908.
14. Noda S., Chutinan A., Imada M. Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P.608-610.
15. Painter O., Lee R.K., Scherer A., Yariv A., O'Brien J.D., Dapkus P.D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. // *Science*. – 1999. – V. 284 – P. 1819-1821.
16. Park H.G., Kim S.H., Kwon S.H., Ju Y.G., Yang J.K., Baek J.H., Kim S.B., Lee Y.H., Electrically driven single-cell photonic crystal laser // *Science*. – 2004. V. 305. – P. 1444–1447.
17. Lin S.Y., Chow E., Hietala V., Villeneuve P.R., Joannopoulos J.D. Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal // *Science*. – 1998. – V. 282 – P. 274–276.

18. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leun K. M. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67 – №. 17. – P. 2295-2298.
19. Johnson S.G., Villeneuve P.R., Fan S., Joannopoulos J.D. Linear waveguides in photonic-crystal slabs // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 8212–8222.
20. Sharp D.N., Campbell M., Dedman E.R., Harrison M.T., Denning R.G., Turberfield A.J. Photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography // *Optical and Quantum Electronics.* – 2002. – V. 34 – №. 1 – P. 3-12.
21. Woodcock L.V., Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures // *Nature.* – 1997. – V. 385 – P. 141-143.
22. Bolhuis P.G., Frenkel D., Mau Siun-Choun, Huse D. A. Entropy difference between crystal phases // *Nature.* – 1997. – V. 388. – P. 235-236.
23. Mau S-Ch., Huse D.A. Stacking entropy of hard-sphere crystals // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V. 59. – P. 4396-4401.
24. Барышев А.В., Анкудинов А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А., Лимонов М.Ф., Самсуйев К.Б., Усвят Д.Е., Оптическая характеристика синтетических опалов // *ФТТ.* – 2002. – Т.44. – №.9. – С.1573-1581.
25. Tata B.V.R., Jena S.S. Ordering, dynamics and phase transitions in charged colloids // *Solid State Communications.* – 2006. – V. 139. – №. 11. – P. 562-580.
26. Brijitta J., Tata B.V.R., Joshi R.G., Kaliyappan T. Random hcp and fcc structures in thermoresponsive microgel crystals // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – P. 074904-074908.
27. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1968. – V. 26. – №.1. – P. 62-69.
28. Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Garshev A.V., Primenko A.E., Tretyakova Y.D. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals // *Mendeleev Commun.* – 2004. – V. 14. – №.4. – P. 165-167.
29. Камашев Д.В. Экспериментальное изучение процессов образования надмолекулярных структур кремнезема // II Международная конференция «Кристаллогенезис и минералогия». Нанофазы и нанопроцессы. – 1-5 октября 2007 – Санкт-Петербург – С. 386-388.
30. Якиманский А.В., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Билибин А.Ю. Монодисперсные полимерные частицы с ковалентно присоединенными хромофорными группировками как структурные элементы фотонных кристаллов // *Российские нанотехнологии.* – 2006. – Т. 1. – № 1-2. – С. 171-178.

31. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Скуркис Ю.О., Шабсельс Б.М., Власова Е.Н., Иванчев С.С. Синтез монодисперсных частиц полистирола с контролируемой структурой привитых сополимеров в поверхностном слое // *Высокомолек. соед. А.* – 2004. – Т. 46. – № 9. – С. 1479-1487.
32. 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.
33. Mayoral R., Requena J., Moya J.S., López C., Cintas A., Míguez H., Meseguer F., Vázquez L., Holgado M., Blanco A. 3D Long-range ordering in ein SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure // *Adv. Mater.* – 1997. – V. 9. – №. 3. – P. 257-260.
34. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Механизм укладки монодисперсных сферических частиц кремнезема в фотонно-кристаллическую пленочную структуру из лиофильных суспензий // *ДАН.* – 2008. – Т. 419. – №. 5. – С. 609-611.
35. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Послойны ступенчатый рост фотонно-кристаллических опаловых пленок при выращивании их методом подвижного мениска. // *ДАН.* – 2008. – Т. 420. – №. 2. – С. 179-181.
36. Johnson N.P., McComb D.W., Richel A., Treble B.M., De La Rue R.M. Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals // *Synthetic Metals.* – 2001. – V.116. – №.1. – P.469-473.
37. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. Природа микротрещин в фотонно-кристаллических опаловых пленках, получаемых методом подвижного мениска // *ДАН.* – 2008. – Т. 420. – №. 5. – С. 607-609.
38. Кавтрева О.А., Анкудинов А.В., Баженов А.Г., Кумзеров Ю.А., Лимонов М.Ф., Самсусев К.Б., Селькин А.В. Оптическая характеристика натуральных и синтетических опалов методом спектроскопии брэгговского отражения // *ФТТ.* – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 2010-2021.
39. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu.D. Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction // *Phys. Lett. A.* – 2007. – V.366. – P. 516-522.
40. Busch K., Vats N., John S., Sanders B.C. Radiating dipoles in photonic crystals // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. – P. 4251-4260.
41. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu.D. Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction // *Phys. Lett. A.* – 2007. – V. 366. – P. 516-522.
42. Барышев А.В., Анкудинов А.В., Каплянский А.А., Кособукин В.А., Лимонов М.Ф., Самусев К.Б., Усвят Д.Е. Оптическая характеристика синтетических опалов // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44. – №.9. – С. 1573-1581.

43. Романов С.Г. Анизотропия распространения света в тонких пленках опалов // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – №. 3. – С. 512-522.
44. Reza A., Tamasevicius R., Babonas J., Balevicius Z., Vaicikaus V., Golubev V., Kurdyukov D. Ellipsometric studies of opal crystals // *Phys. Stat. Sol.* – 2008. – V. 5. – P. 1391-1394.
45. Sabataityte J., Simkiene I., Babonas G.-J., Reza A., Baran M., Szymczak R., Vaisnoras R., Rasteniene L., Golubev V., Kurdyukov D. Physical studies of porphyrin-infiltrated opal crystals // *Materials Science and Engineering C.* – 2007. – V. 27. – P. 985-989.
46. Aguirre C.I., Reguera E., Stein A. Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – P. 2565–2578.
47. Born M., Wolf E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.* – Cambridge University Press – 2001. – 985 P.
48. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. // *Journal of Advanced Research.* – 2015. – V. 6. – P. 105-121.
49. Weissman J.M., Sunkara H.B., Tse A.S., Asher S.A. Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials // *Science.* – 1996. – V. 274 – P. 959-960
50. Debord J.D., Lyon L.A. Thermoresponsive photonic crystals // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 6327-6331.
51. Hu Z., Lu X., Gao J. Hydrogel opals // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – №. 22. – P. 1708-1712.
52. Barry R.A., Wiltzius P. Humidity-sensing inverse opal hydrogels // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – №. 3. – P. 1369-1374.
53. Tian E., Wang J., Zheng Y., Song Y., Jiang L., Zhu D. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 1116–1122.
54. Shi J., Hsiao K.S., Walker T.R., Huang T.J. Humidity sensing based on nonporous polymeric photonic crystals // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2008. – V. 129. – P. 391-396.
55. Xuan R., Wu Q., Yin Y., Ge J. Magnetically assembled photonic crystal film for humidity sensing // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3672-3676.
56. Lee K., Asher S.A. Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – №. 39. – P. 9534-9537.
57. Lee Y.-J., Braun P.V. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – №. 7-8. – P. 563-566.
58. Muscatello M.M.W., Asher S.A.. Poly(vinyl alcohol) rehydratable photonic crystal sensor materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – №. 8. – P. 1186-1193.
59. Asher S.A., Alexeev V.L., Goponenko A.V., Sharma A.C., Lednev I.K., Wilcox C.S., Finegold D.N.. Photonic crystal carbohydrate sensors: low ionic strength sugar sensing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – №. 11. – P. 3322-3329.

60. Lee Y.-J., Pruzinsky S.A., Braun P.V. Glucose-sensitive inverse opal hydrogels: analysis of optical diffraction response. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – №. 8. – P. 3096-3106.
61. Holtz J. H., Asher S.A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials. // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 829-832.
62. Yang H. T., Jiang, B., Jiang, P. Vapor detection enabled by self-assembled colloidal photonic crystals // *Journal of colloid and interface science*. – 2012. – V. 370. – P. 11-18.
63. Кучьянов А., Плеханов А., Чубаков П., Списё Е., Высокочувствительный селективный оптический хемосенсор, основанный на анизотропии деформации решетки фотонного кристалла // *Фотоника*. – Т. 41. – №. 5. – С. 76-83.
64. Плеханов А.И., Кучьянов А.С., Заболотский А.А. Особенности проявления стоп-зоны в спектре дифрагированного на границе стекло – опал света // *Письма в ЖЭТФ*. –2009. – Т. 90 – №. 8. – С. 617-620.
65. Fleischhaker F., Lange B., Zentel R., Functional opals from reactive polymers: complex structures, sensors, and modified photoluminescence // *Macromol. Symp.* – 2007. – V. 254. – P. 210–216.
66. Li H., Wang J., Pan Z., Cui L., Xu L., Wang R., Song Y., Jianga L. Amplifying fluorescence sensing based on inverse opal photonic crystal toward trace TNT detection // *J. Mat. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 1730-1735.
67. Chaudhery V., George S., Lu M., Pokhriyal A., Cunningham B.T. Nanostructured surfaces and detection instrumentation for photonic crystal enhanced fluorescence // *Sensors Journal*. – 2013. – V. 13. – P. 5561-5584.
68. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая шк. – 1984. – 376 С.
69. Маракушев А.А., Бобров А.В., Перцев Н.Н., Фенюгенов А.Н. Петрология I. Основы кристаллооптики и породообразующие минералы. Учебник для вузов по спец. «Геология», «Геохимия». – М.: Научный мир – 2000. – 315 С.
70. Штефан Л.В. Основы кристаллооптики. Пособие для студентов спец. «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых» – Мн.: БГУ. – 2002. – 91 С.
71. ГОСТ 13750-88. Пластины слюдяные для приборостроения. Технические условия. – Взамен ГОСТ 13750-78; введ. 1991 –01–01. – ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 12 С.
72. Раутиан С.Г. Физическая оптика. Учеб. пособие. Часть II. – Нс: Изд-во Новосиб. ун-та. – 1995. – 104 С.
73. Баженова А.Г., Селькин А.В., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н. Поляризационное подавление брэгговских рефлексов при отражении света от фотонных кристаллов // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. – №. 11. – С. 2010-2021.

74. Hilhorst J., Abramova V. V., Sinitskii A., Sapoletova N. A., Napolskii K. S., Eliseev A. A., Byelov D. V., Grigoryeva N. A., Vasilieva A. V., Bouwman W. G., Kvashnina K., Snigirev A., Grigoriev S.V., Petukhov A.V. Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – P. 10408-10412.
75. Ge J., Goebel J., He L., Lu Z., Yin Y. Rewritable photonic paper with hygroscopic salt solution as ink // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – № 42. – P. 4259-4264.
76. Humidity sensor theory and behavior [Электронный ресурс]. // Honeywell application sheet. 2008. – 4 P. URL: http://sensing.honeywell.com/index.php?ci_id=49925
77. ГОСТ 8.524-85. Государственная система обеспечения единства измерений. Таблицы психрометрические. Построение, содержание, расчетные соотношения. – Взамен МИ 278-82; введ. 1986 –06–30. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 34 С.
78. Alaoui I.M. Applications of luminescence to fingerprints and trace explosives detection // *Unexploded ordnance detection and mitigation NATO science for peace and security series B: Physics and Biophysics*. – 2009. – P. 189-196.
79. Hancock L.F., Deans R., Moon J., Swager T.M. Amplifying fluorescent polymer detection of bioanalytes // *Proc. SPIE Chemical and biological early warning monitoring for water, food, and ground*. – February 22, 2002. – V. 4575. – P. 78.
80. Мешков Б.Б., Ионова И.В., Цыбышев В.П., Алфимов М.В., Лившиц В.А. Детектирование низких концентраций летучих аминов в водных растворах с использованием рН-зависимых флуорофоров // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т.10. – №.5-6. – С.9-15.
81. Höfelschweiger B.K. The pyrylium dyes: a new class of biolabels synthesis, spectroscopy, and application as labels and in general protein assay. – PhD thesis of the University of Regensburg. – 2005. – 136 P.
82. Шелковников В.В., Каргаполова И. Ю., Коротаев С. В., Орлова Н. А., Чуйков И.П., Надолинный В.А. Люминесцентное детектирование анилинов с применением пирилоцианиновых красителей в растворах и адсорбированном состоянии // *Изв. АН. сер. хим.* – 2014. – № 3. – С. 635-641.
83. Болдов И.А., Кучьянов А.С., Плеханов А.И., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Шелковников В.В. Оптоволоконный химический сенсор на соединения аминного типа // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53. – № 6. –С. 1088-1090.
84. Orlova N.A., Kargapolova I.Yu., Shelkovnikov V.V., Plekhanov A.I. Luminescent silica nanoparticles modified with a functional pyrylocyanine dye // *High Energy Chemistry*. – 2009. – V. 43. – №. 7. – P. 602–606.
85. Пат. RU2387675 Российская Федерация. Олиго(4-[2-(триметоксисиланил)этил]-2-циклогексилокси)-гидрокси-метоксифенил-винил-2,6-диметилпирилий перхлорат как

- прекурсор для модификации частиц кремнезема в гель-золь процессе, способ его получения и способ модификации прекурсором частиц кремнезема в гель-золь процессе / Шелковников В.В., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю.; заявитель и патентообладатель ФГБУН НИОХ СО РАН. – № 2008141523/04, заявл. 20.10.2008; опубл. 27.04.2010 Бюл. № 12.
86. Yi W., Cao R., Peng W., Wen H., Yan Q., Zhou B., Ma L., Song H. Synthesis and biological evaluation of novel 4-hydroxybenzaldehyde derivatives as tyrosinase inhibitors // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – V. 45. – №. 2. – P. 639 – 646.
87. Орлова Н.А., Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Синтез трет-бутилзамещенных полиметиновых 1-бензотиопирилиевых красителей // *Химия гетероцикл. соедин.* – 1997. – № 12. – С. 1622-1626.
88. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. – М.: МГУ. – 1989 – 272 С.
89. Parker C.A. *Photoluminescence of solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry* – Elsevier. –1968. – 544 P.
90. Patent US8303790 B2. Pre-staining protocol for a protein sample with a pyrylium dye and respective kit. / Mcneil H., Маснамара K.G.; заявитель и патентообладатель Agilent Technologies, Inc – US 12/678,097; заявл. 12.09.2008; опубл. 06.11.2012, – 29 с. 2010.
91. Коботаева Н.С., Микубаева Е.В., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е. Изучение спектрально-люминесцентных свойств γ -пирилоцианинов и их гетероаналогов // *Известия Томского политехнического университета.* – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 97-101.
92. Takmakov P., Vlasiouk I., Smirnov S. Application of anodized aluminum in fluorescence detection of biological species // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – V. 385. №. 5. – P. 954–958.
93. Ingham C.J., Maat J., Vos W.M., Where bio meets nano: the many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology // *Biotechnology Advances.* – 2012. – V. 30. – P. 1089–1099.
94. Li X., He Y., Zhang T., Que L. Aluminum oxide nanostructure-based substrates for fluorescence enhancement // *Optics Express.* – 2012. – V. 20. – № 19. – P. 21272- 21277.
95. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. пер. с англ. Ржанов А. В., Свиташев К. К. – М: Мир. – 1981. – 583 С.
96. Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions // *NIST Journal of Research.* – 1977. – V. 81A. – №1. – P. 89-96.
97. Rockland L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40° C // *Anal. Chem.* – 1960. – V. 32. – №. 10. – P. 1375-1376.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах ВАК:

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.

Патент, зарегистрированный в Официальном бюллетене Роспатента «Изобретения. Полезные модели»:

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.

Публикации в тезисах и трудах конференций:

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, XLVI Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс». –26-30 апреля 2008. – Новосибирск. – С.136-137.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Метод эллипсометрии

Оптическая эллипсометрия позволяет количественно характеризовать различные процессы, происходящие на границе раздела двух сред, включая перестройку атомной структуры этой границы, протекающие на ней химические реакции, явления адсорбции и десорбции различных атомов и молекул, эпитаксиальный рост, образование переходных слоев и т.п. Суть метода состоит в точной количественной фиксации изменения поляризации предварительно полностью поляризованного (как правило, эллиптически) светового луча при его отражении от исследуемой границы. При правильном выборе спектрального состава и интенсивности светового луча, используемого в качестве зонда в методе оптической эллипсометрии, этот луч не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на исследуемую или контролируемую систему. Таким образом, оптическая эллипсометрия является не только неразрушающим, но и невозмущающим методом исследования и контроля. Метод оптической эллипсометрии обладает высокой чувствительностью к весьма слабым эффектам, имеющим место на границе раздела сред. Современные приборы, предназначенные для проведения измерений методом оптической эллипсометрии (оптические эллипсометры и спектроэллипсометры), являются достаточно простыми и весьма надежными приборами, стоимость которых не слишком высока. Развитию эллипсометрии способствовало создание высокоинформативных спектральных эллипсометров и разработка экспериментальных методик и пакетов прикладных программ для интерпретации результатов измерений. В настоящее время эллипсометрия является методом измерения спектров оптических постоянных полупроводников, диэлектриков и металлов. Метод одинаково хорошо применим как для прозрачных, так и для сильнопоглощающих сред, объемных образцов и тонких пленок. Единственное требование к образцам – наличие бездефектной зеркальной поверхности.

В отличие от фотометрии, где регистрируется только интенсивность отраженного или прошедшего света, в единичном акте эллипсометрических измерений получают сразу две величины – эллипсометрические углы (параметры) Ψ и Δ , характеризующие амплитудные и фазовые изменения световой волны.

Исторически одним из первых и, пожалуй, наиболее эффективных примеров применения эллипсометрии было измерение параметров тонкопленочных структур – толщин пленок в интервале от единиц до сотен нанометров и их оптических постоянных. Применение метода одноволновой эллипсометрии позволяет находить неразрушающим способом параметры, как правило, одного или двух слоев, однако точность измерений снижается с увеличением числа

слоев из-за взаимной корреляции параметров. Этого удастся избежать при спектральных эллипсометрических измерениях.

При исследовании микрообъектов с четко выраженными границами используют микроэллипсометры [95].

Для численного анализа экспериментальных результатов в общем случае рассматривается основное уравнения эллипсометрии.

Пусть на поверхность раздела двух сред падает плоская монохроматическая электромагнитная волна

$$\mathbf{E}^{(0)} = \mathbf{E}_0^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \quad (7)$$

с некоторым состоянием поляризации. Отраженная от границы раздела волна

$$\mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}) \quad (8)$$

в общем случае имеет другую поляризацию.

Электрическое поле в каждой волне представим в виде суммы двух компонент:

$$\mathbf{E} = E_p e_p + E_s e_s, \quad (9)$$

где e_p и e_s – единичные векторы, первый из которых лежит в плоскости падения (p-поляризация), а второй перпендикулярен этой плоскости (s-поляризация), причем оба они перпендикулярны соответствующему волновому вектору \mathbf{k} . В прямоугольной системе координат, связанной с p- и s-направлениями, электрическое поле как в падающей, так и в отраженной волне запишется в виде:

$$\left. \begin{aligned} E_p^{(0)} &= E_{0p}^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \\ E_s^{(0)} &= E_{0s}^{(0)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} E_p^{(1)} &= E_{0p}^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}) \\ E_s^{(1)} &= E_{0s}^{(1)} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}'_0 \mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где амплитуды $E_p^{(0)}$, $E_p^{(1)}$ и $E_s^{(0)}$, $E_s^{(1)}$ в общем случае комплексны. Каждая из систем (10) и (11) представляет собой параметрическую запись поляризационного эллипса соответствующей волны. Угловые характеристики эллипса (соотношение полуосей a и b и угол θ между главной осью и p-направлением) для каждой из этих волн полностью определяются отношением модулей и разностью фаз p- и s-составляющих комплексной амплитуды или просто отношением p- и s-составляющих комплексной амплитуды. Иными словами, состояние поляризации падающей и отраженной волн полностью определяется комплексными отношениями

$$\frac{E_{0p}^{(0)}}{E_{0s}^{(0)}}, \frac{E_{0p}^{(1)}}{E_{0s}^{(1)}} \quad (12)$$

В изотропном случае $p(s)$ -составляющая комплексной амплитуды отраженной волны пропорциональна $p(s)$ -составляющая комплексной амплитуды падающей волны, т.е.

$$E_{0p}^{(1)} = R_p E_{0p}^{(0)}, \quad (13)$$

$$E_{0s}^{(1)} = R_s E_{0s}^{(0)}, \quad (14)$$

Коэффициенты отражения (в простейшем случае отражения от идеальной границы однородных полубесконечных сред – это коэффициенты Френеля) являются функциями оптических постоянных отражающей системы, толщин слоев, а также угла падения света на систему и длины волны света (λ). В общем случае они комплексны, т.е. их можно представить в виде:

$$R_p = |R_p| e^{i\delta_p}, \quad (15)$$

$$R_s = |R_s| e^{i\delta_s}. \quad (16)$$

Разделив соотношение (7) на соотношение (8), получим:

$$\frac{E_{0p}^{(1)}}{E_{0s}^{(1)}} = \left(\frac{R_p}{R_s} \right) \frac{E_{0p}^{(0)}}{E_{0s}^{(0)}} \quad (17)$$

Из (11) непосредственно видно, что относительный коэффициент отражения

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad (18)$$

представляет собой как раз ту величину, которая описывает изменение состояния поляризации света в результате отражения. Его можно записать, как:

$$\frac{R_p}{R_s} = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta}, \quad (19)$$

где

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad (20)$$

$$\Delta = \arg \frac{R_p}{R_s} = \arg R_p - \arg R_s = \delta_p - \delta_s. \quad (21)$$

Углы ψ и Δ , характеризующие относительный коэффициент отражения, обычно называют эллипсометрическими углами отражающей системы. Находя величины R_p и R_s для конкретной отражающей системы, при помощи уравнения (19) устанавливаем связь эллипсометрических углов ψ и Δ с оптическими постоянными и толщинами плоскопараллельных слоев этой системы, а также углом падения света на систему (φ_0) и длиной волны света (λ). Уравнение (19) называется основным уравнением эллипсометрии. При эллипсометрических исследованиях

образцов в пропускании отношение коэффициентов отражения в уравнении (19) заменится отношением коэффициентов пропускания. Таким образом, угол ψ будет отвечать за то, насколько коэффициент пропускания для s поляризации больше, чем для p, т. е. за свойство выделения линейной поляризации. А угол Δ за набег фаз между p и s поляризациями, т. е. за двулучепреломление образца.

Приложение Б. Таблица равновесных значений влажности над поверхностью насыщенных растворов солей

Таблица 2. Равновесные значения относительной влажности над поверхностью насыщенных водных растворов солей. Данные приведены для диапазона температур от 0 до 100°C.

T, °C	Относительная влажность (RH), %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Фторид цезия Cesium Fluoride CsF [96]	Бромид лития Lithium Bromide LiBr [96]	Бромид цинка Zinc Bromide ZnBr ₂ [96]	Гидроксид калия Potassium Hydroxide KOH [96]	Гидроксид натрия Sodium Hydroxide NaOH [96]	Хлорид лития Lithium Chloride LiCl [96]	Бромид кальция Calcium Bromide CaBr ₂ [96]	Иодид лития Lithium Iodide LiI [96]	Ацетат калия Potassium Acetate CH ₃ COOK [96]	Фторид калия Potassium Fluoride KF [96]	Нитрат цинка Zinc Nitrate Zn(NO ₃) ₂ [97]
0	-	7.75±0.83	-	-	-	11.23±0.54	-	-	-	-	-
5	5.52±1.9	7.43±0.76	8.86±0.89	14.34±1.7	-	11.26±0.47	-	21.68±0.30	-	-	43
10	4.89±1.6	7.14±0.69	8.49±0.74	12.34±1.4	-	11.29±0.41	21.62±0.50	20.61±0.25	23.38±0.53	-	43
15	4.33±1.4	6.86±0.63	8.19±0.61	10.68±1.1	9.57±2.8	11.30±0.35	20.20±0.50	19.57±0.20	23.40±0.32	-	41
20	3.83±1.1	6.61±0.58	7.94±0.49	9.32±0.90	8.91±2.4	11.31±0.31	18.50±0.50	18.56±0.16	23.11±0.25	-	38
25	3.89±0.94	6.37±0.52	7.75±0.39	8.23±0.72	6.24±2.1	11.30±0.27	16.50±0.20	17.56±0.13	22.51±0.32	30.85±1.3	31
30	3.01±0.77	6.16±0.47	7.62±0.31	7.38±0.56	7.58±1.7	11.28±0.24	-	16.57±0.10	21.61±0.53	27.27±1.1	24
35	2.69±0.63	5.97±0.43	7.55±0.25	6.73±0.44	6.92±1.5	11.25±0.22	-	15.57±0.08	-	24.59±0.94	21
40	2.44±0.52	5.80±0.39	7.54±0.20	6.26±0.35	6.26±1.2	11.21±0.21	-	14.55±0.06	-	22.68±0.81	19
45	2.24±0.44	5.65±0.35	7.59±0.17	5.94±0.29	5.60±1.0	11.16±0.21	-	13.49±0.05	-	21.46±0.70	-
50	2.11±0.40	5.53±0.31	7.70±0.16	5.72±0.27	4.94±0.85	11.10±0.22	-	12.38±0.05	-	20.80±0.62	-
55	2.04±0.38	5.42±0.28	7.87±0.17	5.58±0.28	4.27±0.73	11.03±0.23	-	11.22±0.05	-	20.60±0.56	-
60	2.03±0.40	5.33±0.25	8.09±0.19	5.49±0.32	3.61±0.65	10.95±0.26	-	9.98±0.06	-	20.77±0.58	-
65	2.08±0.44	5.27±0.23	8.38±0.24	5.41±0.39	2.95±0.60	10.86±0.29	-	8.65±0.07	-	21.18±0.53	-
70	2.20±0.52	5.23±0.21	8.72±0.30	5.32±0.30	2.29±0.60	10.75±0.33	-	7.23±0.09	-	21.74±0.56	-
75	2.37±0.62	5.20±0.19	-	-	1.63±0.64	10.64±0.38	-	-	-	22.33±0.61	-
80	2.61±0.76	5.20±0.18	-	-	-	10.51±0.44	-	-	-	22.85±0.69	-
85	-	5.22±0.17	-	-	-	10.38±0.51	-	-	-	23.20±0.80	-
90	-	5.26±0.17	-	-	-	10.23±0.59	-	-	-	23.27±0.93	-
95	-	5.32±0.16	-	-	-	10.07±0.67	-	-	-	-	-
100	-	5.41±0.17	-	-	-	9.09±0.77	-	-	-	-	-

Таблица 2. Равновесные значения относительной влажности над поверхностью насыщенных водных растворов солей. Данные приведены для диапазона температур от 0 до 100°C. (Продолжение)

Т, °С	Относительная влажность (RH), %										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	Бромид магния Magnesium bromide MgBr ₂ [97]	Хлорид магния Magnesium Chloride MgCl ₂ [96]	Иодид натрия Sodium Iodide NaI [96]	Нитрат лития Lithium nitrate LiNO ₃ [97]	Карбонат калия Potassium Carbonate K ₂ CO ₃ [96]	Нитрат магния Magnesium Nitrate Mg(NO ₃) ₂ [96]	Нитрат кальция Calcium nitrate Ca(NO ₃) ₂ [97]	Бромид натрия Sodium Bromide NaBr [96]	Хлорид кобальта Cobalt Chloride CoCl ₂ [96]	Хлорид меди Cupric chloride CuCl ₂ [97]	Ацетат лития Lithium acetate C ₂ H ₃ LiO ₂ [97]
0	-	33.66±0.33	-	-	43.13±0.66	60.35±0.55	-	-	-	-	-
5	-	33.60±0.28	42.42±0.99	61	43.13±0.50	58.86±0.43	-	63.61±0.72	-	65	72
10	31	33.47±0.24	41.83±0.83	59	43.14±0.39	57.36±0.33	66	62.15±0.60	-	68	72
15	31	33.30±0.21	40.88±0.70	55	43.15±0.33	55.87±0.27	60	60.68±0.51	-	68	71
20	31	33.07±0.18	39.65±0.59	49	43.16±0.33	54.38±0.23	56	59.14±0.44	-	68	70
25	31	32.78±0.16	38.17±0.50	41	43.16±0.39	52.89±0.22	54	57.57±0.40	64.92±3.5	67	68
30	30	32.44±0.14	36.15±0.43	31	43.17±0.50	51.40±0.24	51	56.03±0.38	61.83±2.8	67	66
35	30	32.05±0.13	34.73±0.39	19	-	49.91±0.29	48	54.55±0.38	58.63±2.2	67	65
40	30	31.60±0.13	32.88±0.37	11	-	48.42±0.37	46	53.17±0.41	55.48±1.8	67	64
45	-	31.10±0.13	31.02±0.37	-	-	46.93±0.47	-	51.95±0.47	52.56±1.5	-	-
50	-	30.54±0.14	29.21±0.40	-	-	45.44±0.60	-	50.93±0.55	50.01±1.4	-	-
55	-	29.93±0.16	27.50±0.45	-	-	-	-	50.15±0.65	48.02±1.4	-	-
60	-	29.26±0.18	25.95±0.52	-	-	-	-	49.66±0.78	46.74±1.5	-	-
65	-	28.54±0.21	24.62±0.62	-	-	-	-	49.49±0.94	46.33±1.9	-	-
70	-	27.77±0.25	23.57±0.74	-	-	-	-	49.70±1.1	46.97±2.3	-	-
75	-	26.94±0.29	22.85±0.88	-	-	-	-	50.33±1.3	48.80±2.9	-	-
80	-	26.05±0.34	22.52±1.0	-	-	-	-	51.43±1.5	52.01±3.7	-	-
85	-	25.11±0.39	22.63±1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
90	-	24.12±0.46	23.25±1.4	-	-	-	-	-	-	-	-
95	-	23.07±0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	21.97±0.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2. Равновесные значения относительной влажности над поверхностью насыщенных водных растворов солей. Данные приведены для диапазона температур от 0 до 100°C. (Продолжение)

Т, °С	Относительная влажность (RH), %										
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
	Иодид калия Potassium Iodide KI [96]	Хлорид стронция Strontium Chloride SrCl ₂ [96]	Нитрат натрия Sodium Nitrate NaNO ₃ [96]	Хлорид натрия Sodium Chloride NaCl [96]	Хлорид аммония Ammonium Chloride NH ₄ Cl [96]	Бромид калия Potassium Bromide KBr [96]	Сульфат аммония Ammonium Sulfate (NH ₄) ₂ SO ₄ [96]	Хлорид кадмия Cadmium chloride CdCl ₂ [97]	Сульфат лития Lithium sulfate Li ₂ SO ₄ [97]	Хлорид калия Potassium Chloride KCl [96]	Нитрат стронция Strontium Nitrate Sr(NO ₃) ₂ [96]
0	-	-	-	75.51±0.34	-	-	82.27±0.90			88.61±0.53	-
5	73.30±0.34	77.13±0.12	78.57±0.52	75.65±0.27	-	85.09±0.26	82.42±0.68	83	84	87.67±0.45	92.38±0.56
10	72.11±0.31	75.66±0.09	77.53±0.45	75.67±0.22	80.55±0.96	83.75±0.24	82.06±0.51	83	84	86.77±0.39	90.55±0.38
15	70.98±0.28	74.13±0.06	76.46±0.39	75.61±0.18	79.89±0.59	82.62±0.22	81.70±0.33	83	84	85.92±0.33	88.72±0.28
20	69.90±0.26	72.52±0.05	75.36±0.35	75.47±0.14	79.23±0.44	81.67±0.21	81.34±0.31	82	85	85.11±0.29	86.89±0.29
25	68.86±0.24	70.85±0.04	74.25±0.32	75.29±0.12	78.75±0.40	80.89±0.21	80.99±0.28	82	85	84.34±0.26	85.06±0.38
30	67.89±0.23	69.12±0.03	73.14±0.31	75.09±0.11	77.90±0.57	80.27±0.21	80.63±0.30	82	85	83.62±0.25	-
35	66.96±0.23	-	72.06±0.32	74.87±0.12	-	79.78±0.22	80.27±0.37	79	85	82.95±0.25	-
40	66.09±0.23	-	71.00±0.34	74.68±0.13	-	79.43±0.24	79.91±0.49	75	81	82.32±0.25	-
45	65.26±0.24	-	69.99±0.37	74.52±0.16	-	79.18±0.26	79.56±0.65	-	-	81.74±0.28	-
50	64.49±0.26	-	69.04±0.42	74.43±0.19	-	79.02±0.28	79.20±0.87	-	-	81.20±0.31	-
55	63.78±0.28	-	68.15±0.49	74.41±0.24	-	78.95±0.32	-	-	-	80.70±0.35	-
60	63.11±0.31	-	67.35±0.57	74.50±0.30	-	78.94±0.35	-	-	-	80.25±0.41	-
65	62.50±0.34	-	66.64±0.67	74.71±0.37	-	78.99±0.40	-	-	-	79.85±0.48	-
70	61.93±0.38	-	66.04±0.78	75.06±0.45	-	79.07±0.45	-	-	-	79.49±0.57	-
75	61.43±0.43	-	65.56±0.91	75.58±0.55	-	79.16±0.50	-	-	-	79.17±0.66	-
80	60.97±0.48	-	65.22±1.1	76.29±0.65	-	79.27±0.57	-	-	-	78.90±0.77	-
85	60.56±0.54	-	65.03±1.2	-	-	-	-	-	-	78.68±0.89	-
90	60.21±0.61	-	65.00±1.4	-	-	-	-	-	-	78.50±1.0	-
95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2. Равновесные значения относительной влажности над поверхностью насыщенных водных растворов солей. Данные приведены для диапазона температур от 0 до 100°C. (Продолжение)

T, °C	Относительная влажность (RH), %									
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
	Сульфат лития Lithium sulfate Li ₂ SO ₄ [97]	Хлорид калия Potassium chloride KCl [97]	Сульфат цинка Zinc sulfate ZnSO ₄ [97]	Бензоат натрия Sodium benzoate NaC ₆ H ₅ CO ₂ [97]	Хлорид бария Barium chloride BaCl ₂ [97]	Нитриат калия Potassium Nitrate KNO ₃ [96]	Сульфат калия Potassium Sulfate K ₂ SO ₄ [96]	Гидрофосфат натрия Disodium phosphate Na ₂ HPO ₄ [97]	Нитрат свинца Lead nitrate Pb(NO ₃) ₂ [97]	Хромат калия Potassium Chromate CrK ₂ O ₄ [96]
0	-	-	-	-	-	96.33±2.9	98.77±1.1	-	-	-
5	84	88	95	88	93	96.27±2.1	98.48±0.91	98	99	-
10	84	87	93	88	93	95.96±1.4	98.18±0.76	98	99	-
15	84	87	92	88	92	95.41±0.96	97.89±0.63	98	98	-
20	85	86	90	88	91	94.62±0.66	97.59±0.53	98	98	-
25	85	86	88	88	90	93.58±0.55	97.30±0.45	97	97	97.88±0.49
30	85	84	86	88	89	92.31±0.60	97.00±0.40	96	96	97.08±0.41
35	85	84	85	86	88	90.79±0.83	96.71±0.38	93	96	96.42±0.37
40	81	83	84	83	87	89.03±1.2	96.41±0.38	91	95	95.89±0.37
45	-	-	-	-	-	87.03±1.8	96.12±0.40	-	-	95.50±0.40
50	-	-	-	-	-	84.78±2.5	95.82±0.45	-	-	95.25±0.48
55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Приложение В. Расчет относительной и абсолютной влажности

Относительная влажность (φ) (относительная влажность газа над водой (льдом)) определяется в [77], как: отношение парциального давления водяного пара (P) к давлению насыщенного пара (P_s) при данной температуре и давлении газа, выраженное в процентах

$$\varphi = \left(\frac{P}{P_s} \right) \cdot 10^2, \quad \% \quad (22)$$

Давление насыщенного водяного пара $P_{w,s}(t')$ в гектопаскалях в однокомпонентной системе, находящейся в термодинамическом равновесии с жидкой фазой воды при плоской поверхности раздела фаз, имеющей температуру t' (°C), рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} \lg(P_{w,s}(t')) = & 10.79574 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T'} \right) - 5.02800 \cdot \lg\left(\frac{T'}{T_0} \right) + 1.50475 \cdot 10^{-4} \left(1 - 10^{-8.2909 \cdot \left(\frac{T'}{T_0} - 1 \right)} \right) + \\ & + 0.42873 \cdot 10^{-3} \left(10^{4.76955 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T'} \right)} - 1 \right) + 0.78614 \end{aligned} \quad (23)$$

где $T' = 273.15 + t'$, °K, $T_0 = 273.15 + t_0$, °K, $t_0 = 0.01$ °C – температура фазового равновесия жидкой воды, льда и водяного пара (тройная точка воды).

Давление насыщенного водяного пара $P_{i,s}(T')$ в гектопаскалях в однокомпонентной системе, находящегося в термодинамическом равновесии с твердой фазой воды (льдом) при плоской поверхности раздела фаз, имеющей температуру t' (°C), рассчитывают по формуле:

$$\lg(P_{i,s}(t')) = -9.09685 \cdot \left(\frac{T_0}{T'} - 1 \right) - 3.56654 \cdot \lg \frac{T_0}{T'} + 0.87682 \cdot \left(1 - \frac{T'}{T_0} \right) + 0.78614 \quad (24)$$

В случае многокомпонентной системы (т.е. парагазовой смеси, например, в воздухе стандартного состава) давление насыщенного водяного пара рассчитывают по формуле

$$P_{s,c}(t') = \chi(P, t') \cdot P_s(t') \quad (25)$$

где $\chi_{w,i}(P, t')$ – корректирующая функция (учитывающая общее давление). Относительная погрешность определения давления насыщенного водяного пара, смешанного с воздухом, при пренебрежении коэффициентами $\chi_{w,i}(P, t')$ носит систематический характер и не превышает 0.79 % (в диапазоне температур от -40 до 90°C и давлении 500 – 1100 гПа). Значения функции χ приведены в Таблицах 3, 4.

Абсолютной влажностью принято называть массовую концентрацию влаги – отношение массы влаги, содержащейся в газе, к объему этого газа, г/м³. Массовая концентрация влаги A (г/см³) связана с его относительной влажностью следующей зависимостью:

$$A = 216.679 \cdot \varphi \cdot p_s / (10^4 \cdot (t' + 273.16)) \quad (26)$$

где p_s – парциальное давление насыщенного водяного пара при температуре t' (Па), t' – температура газа (°C).

Таблица 3. Корректирующий коэффициент $\chi_w(P, t')$ – при жидкой фазе воды. Промежуточные значения коэффициентов получают интерполяцией.

Температура t' , °C	$\chi_w(P, t')$			
	Давление P , гПа			
	500	700	900	1100
90	1.0053	1.0062	1.0071	1.0079
80	1.0049	1.0057	1.0065	1.0074
70	1.0045	1.0053	1.0061	1.0069
60	1.0041	1.0048	1.0056	1.0064
50	1.0037	1.0045	1.0052	1.0059
40	1.0034	1.0041	1.0048	1.0054
30	1.0030	1.0037	1.0044	1.0050
20	1.0027	1.0034	1.0041	1.0048
10	1.0025	1.0032	1.0040	1.0047
0	1.0024	1.0032	1.0040	1.0047
-10	1.0024	1.0032	1.0041	1.0049
-20	1.0024	1.0034	1.0043	1.0052
-30	1.0026	1.0036	1.0046	1.0055
-40	1.0027	1.0038	1.0049	1.0060

Таблица 4. Корректирующий коэффициент $\chi_i(P, t')$ – при твердой фазе воды. Промежуточные значения коэффициентов получают интерполяцией.

Температура t' , °C	$\chi_i(P, t')$			
	Давление P , гПа			
	500	700	900	1100
0	1.0024	1.0032	1.0040	1.0048
-10	1.0024	1.0033	1.0041	1.0050
-20	1.0024	1.0034	1.0043	1.0052
-30	1.0026	1.0035	1.0046	1.0056
-40	1.0028	1.0039	1.0050	1.0061