

## ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 535.016

АНИЗОТРОПИЯ ДЕФОРМАЦИИ  
РЕШЁТКИ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА  
КАК ОСНОВА ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ  
СЕЛЕКТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ХЕМОСЕНСОРОВА. С. Кучьянов<sup>1</sup>, А. И. Плеханов<sup>1</sup>, Н. Spisser<sup>2</sup>, П. А. Чубаков<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Колтунга, 1<sup>2</sup>Institut d'Optique Graduate School,  
2 Avenue Augustin Fresnel, 91127 Palaiseau Cedex, France  
E-mail: fractal@iae.nsk.su

Проведено экспериментальное исследование эффекта асимметричной деформации фотонного кристалла в виде изменения наклона кристаллических плоскостей при его наполнении газовым анализом. На основе этого эффекта создан макет относительно дешёвого селективного высокочувствительного быстродействующего сенсора аммиака.

*Ключевые слова:* фотонный кристалл, сенсор, капиллярная конденсация.

**Введение.** Фотонные кристаллы (ФК) представляют интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Благодаря своим свойствам (большая внутренняя поверхность, небольшой размер, высокие чувствительность и стойкость в агрессивных средах) кремнезёмные ФК предоставляют качественно новые возможности для оптических методов обнаружения жидких и газообразных веществ в широком диапазоне применений. Существует большая потребность в портативных, дешёвых, быстрых и надёжных датчиках газа в промышленных и биомедицинских областях [1]. Тем не менее датчики газа, удовлетворяющие этим требованиям, малодоступны сегодня. В то время как селективные датчики имеют обычно большие размеры и высокую стоимость, компактные и недорогие датчики, как правило, менее селективны или менее чувствительны [2, 3].

Многочисленные применения сенсоров на ФК основаны на измерении спектрального положения пика фотонной запрещённой зоны в зависимости от заполнения пор различными веществами. Это вызвано либо изменением эффективного показателя преломления ФК, либо изменением постоянной решётки [4]. В большинстве случаев контроль за оптическими свойствами происходит при условии, что свет падает из воздуха в ФК.

В предлагаемой работе представлены результаты исследования нового эффекта, проявляющегося при заполнении пор ФК анализом как спектрально-угловое смещение стоп-зоны ФК в отражённом от границы между стеклянной подложкой и тонкой плёнкой ФК свете. Этот эффект служит основой для создания быстродействующего высокочувствительного селективного оптико-химического сенсора газообразных веществ.

**Отражение света от границы стекло — ФК.** Вначале рассмотрим ход лучей при падении света на границу стекло — ФК (рис. 1). Фотонный кристалл представляет собой плёнку, нанесённую на стеклянную подложку, состоящую из многих слоёв монодисперсных сферических частиц кремнезёма (МСЧК), упакованных в кристаллическую кубическую гранцентрированную структуру. Угловой спектр света, отражённого от границы

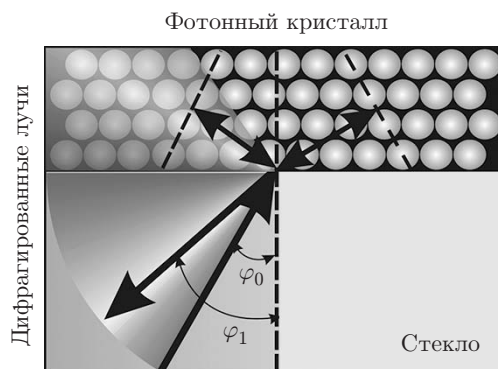


Рис. 1. Иллюстрация хода лучей на границе стекло — ПК

стекло — ПК, складывается из двух составляющих. Это — спектр, обусловленный дифракцией при отражении от решётки пограничного слоя МСЧК ПК, а также спектр брэгговского отражения от кристаллических плоскостей  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ , расположенных под углом  $60^\circ$  к плоскости подложки (стоп-зона). Необходимо отметить, что в случае когда свет направляется в ПК из воздуха даже при угле падения близком к  $90^\circ$ , отражённый от таких плоскостей свет не выходит из ПК, испытывая полное внутреннее отражение. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что описанный в данной работе эффект ранее не наблюдался. Спектр прошедшего света представлен в [5].

Лучи, испытавшие дифракцию на границе стекло — ПК, распространяются обратно в стекло согласно формуле

$$\lambda = dn_g(\sin \varphi_0 + \sin \varphi_1), \quad (1)$$

где  $d$  — диаметр МСЧК;  $n_g$  — показатель преломления стеклянной призмы;  $\varphi_0$  — угол падения на границу стекло — ПК;  $\varphi_1$  — угол дифракции при отражении.

Лучи, преломлённые на границе стекло — ПК, отражаются от кристаллических плоскостей в соответствии с условиями Брэгга:

$$\lambda = 1,63d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \left(\sin^2\left(60 - \arcsin\left(\frac{1,52}{n_{\text{eff}}}\sin\varphi_0\right)\right)\right)}, \quad (2)$$

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1^2\beta + n_2^2(1 - \beta)}, \quad (3)$$

где  $n_1$  — показатель преломления кремнезёма;  $n_2$  — показатель преломления вещества, заполняющего поры ПК;  $\beta$  — коэффициент заполнения ПК равный 0,74.

В результате в отражённом от границы стекло — ПК свете на фоне равномерного спектрально-углового распределения наблюдается пик интенсивности, связанный со стоп-зоной (рис. 2).

В данной работе впервые экспериментально обнаружено, что при заполнении пор ПК парами полярных молекул максимум углового распределения отражённого света смещается на  $5^\circ$  (т. е. 10 нм по спектру длин волн). Важно отметить, что этот сдвиг можно легко наблюдать, не прибегая к спектральным приборам. Объясним природу такого эффекта.

Во-первых, заполнение свободного пространства между МСЧК каким-либо газом не приводит к значительному сдвигу максимума спектра вследствие изменения показателя преломления. Используя формулу (2), можно определить, что при заполнении пор ПК вместо воздуха ( $n_2 = 1,00028$ ), например, аммиаком ( $n_2 = 1,000375$ ) длина волны стоп-зоны

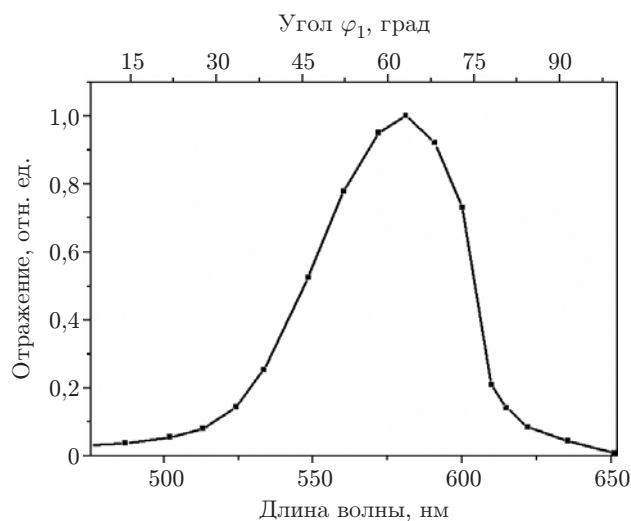


Рис. 2. Иллюстрация изменения угла наклона кристаллических плоскостей ФК при наполнении их парами аналита

отражённого от ФК света изменяется всего на 0,0074 нм. Вероятнее всего, наполнение пор ФК парами некоторых молекул приводит к изменению постоянной решётки ФК. Рассмотрим причины, способные привести к такому изменению.

**Анизотропия деформации фотонного кристалла.** Известно, что силоксановые (Si—O—Si) и силанольные (Si—OH) группы присутствуют на поверхности наночастиц кремнезёма [6]. Предельная их плотность может достигать 5 OH-групп/нм<sup>2</sup>. Наличие мобильного атома водорода в полярных гидроксильных группах приводит к их эффективному взаимодействию с молекулами газа и молекулами жидких фаз двумя способами. Первое взаимодействие — это электростатическое притяжение гидроксильных групп на поверхности кремния и окружающих дипольных молекул. Кроме того, водородные связи могут появиться между гидроксильными группами и окружающими молекулами, если эти молекулы обладают неподелённой парой электронов. По этой причине вода и аммиак как наиболее полярные молекулы проявляют сильные электростатические взаимодействия и формируют сильные водородные связи с поверхностью диоксида кремния с высокой вероятностью образования монослоёв или кластерных островковых плёнок на поверхности наночастиц. Неполярные молекулы, например, четырёххлористого углерода не способны образовывать водородные связи и почти не взаимодействуют с поверхностью диоксида кремния. Действительно, эксперименты показывают, что максимальный спектральный сдвиг стоп-зоны ФК происходит под действием паров воды или аммиака. Гораздо меньший спектральный сдвиг наблюдается для паров этанола и изопропилового спирта и отсутствует для паров четырёххлористого углерода, что соответствует убывающей последовательности дипольных моментов этих молекул [7]. Следует отметить, что выявленная избирательность может быть повышена за счёт контролируемой химической модификации поверхности наночастиц кремнезёма в качестве носителя [8].

Адсорбция молекул аналита на поверхности МСЧК приводит к капиллярной конденсации [9], в результате которой может произойти изменение расстояния между МСЧК. Нами обнаружено экспериментально, что такое изменение происходит только поперёк плёнки ФК. Это, в свою очередь, может привести к изменению наклона кристаллических плоскостей ( $\bar{1}11$ ),  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$  и, как следствие, к смещению пика углового распределения выходного излучения (рис. 3).

Известен эффект набухания полимерного ФК с внедрённым в него гидрогелем [10]. В этом случае равномерно набухает весь объём сферических частиц и, значит, меняется

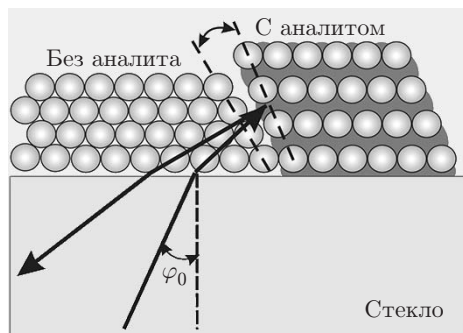


Рис. 3. Угловой спектр отражения белого света от границы стекло — ФК

постоянная решётки ФК. Наиболее вероятно, что здесь не должна наблюдаться анизотропия деформации ФК. Тем не менее этот тезис требует дополнительной экспериментальной проверки. В нашем случае аналит находится главным образом на поверхности МСЧК.

Описанный выше эффект предлагается использовать для разработки относительно дешёвого технологичного оптического сенсора для различных жидкостей и газов, не требующего дополнительных спектральных приборов. Фотонный кристалл выполняет одновременно роль спектрального прибора и оптического химического сенсора. Вследствие эффекта контракции эффект анизотропной деформации обратим.

**Эксперимент.** Для изучения спектрально-угловых характеристик дифрагированного на границе стекло — ФК белого света на грани стеклянной призмы была выращена плёнка опалоподобного ФК. Плёнка изготовлена методом подвижного мениска из суспензии МСЧК диаметром 260 нм [11]. Толщину плёнки составили 15–30 слоёв МСЧК. Такая плёнка обладает минимальным количеством дефектов на большой площади. Размер плёнки составил 15 × 25 мм. Граница роста плёнки выбиралась параллельно плоскости падения света. Призма была применена для обеспечения широкого спектра углов падения на границу стекло — ФК, так как изучаемый эффект наблюдался для углов падения больше 40°.

Призма с нанесённой на неё плёнкой ФК помещалась в герметичную камеру, имеющую прозрачные окна для ввода и вывода излучения. Далее аммиак, предварительно смешанный с воздухом, при заданной концентрации впускался в камеру при атмосферном давлении и комнатной температуре (~300 К). Концентрация аммиака измерялась сенсором TGS 2444, а паров воды — измерителем влажности. Коллимированный пучок белого света от галогенной лампы при падении на ФК имел диаметр 2 мм. Отражённый дифрагированный свет направлялся через оптоволокно в спектрограф "AvaSpec-2048 TEC", имеющий спектральное разрешение 0,7 нм. Входная часть оптоволоконки размещалась на плече гониометра.

Нами была проведена экспериментальная проверка анизотропии изменения расстояния между МСЧК, составляющими ФК, при капиллярной конденсации. Для доказательства неизменности расстояния вдоль плёнки в качестве осветителя использовался узкополосный лазерный луч с длиной волны, не совпадающей со стоп-зоной ФК. В этом случае в угловом спектре отражённого света присутствуют только компоненты, зависящие от дифракции на первом слое МСЧК, расположенных вдоль плёнки ФК. При воздействии аналита угловое положение спектра лазерного излучения не изменялось, что свидетельствует о неизменности расстояния между МСЧК вдоль плёнки ФК.

Изменение расстояния между МСЧК поперёк плёнки ФК проявлялось в изменении интерференционного спектра Фабри — Перо, создаваемого на тонкой плёнке ФК.

Кроме того, ещё одним доказательством анизотропии деформации было наблюдение наведённого двулучепреломления ФК [12] при наполнении его аналитом. Для этого белый

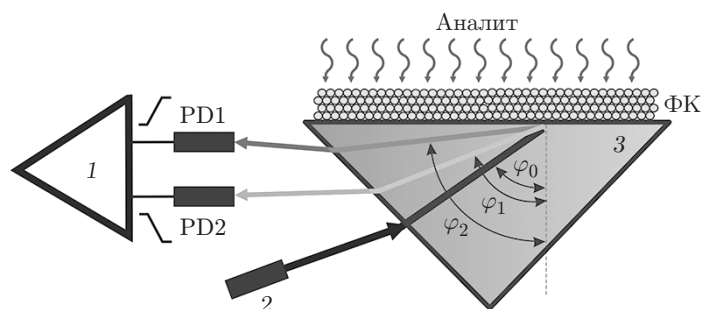


Рис. 4. Функциональная схема измерения оптического отклика на присутствие паров аммиака: 1 — усилитель отношения сигналов от фотоприёмников PD1 и PD2; 2 — источник белого света; 3 — стеклянная призма

свет направлялся на скрещённые поляризаторы, между которыми помещался ФК. Затем проводилось наблюдение изменения коноскопической картины в дальней зоне прошедшего света. Смещение изогир однозначно свидетельствовало о возникающей оптической анизотропии ФК плёнки, обусловленной увеличением толщины плёнки ФК в поперечном направлении.

**Сенсор паров аммиака.** Экспериментальная схема оптико-химического сенсора приведена на рис. 4. Отражённый на границе стекло — ФК свет поступает на два фотоприёмника, расположенных под углами, соответствующими подъёму и спаду кривой на графике рис. 2. Наполнение ФК аммиаком приводит к угловому смещению максимума кривой и изменению уровней сигнала от фотоприёмников. Эти сигналы поступают на усилитель отношения. Такая схема измерения позволяет исключить колебания интенсивности падающего света и увеличить сигнал отклика системы. При использовании узкополосного лазера в качестве источника света ширина кривой на рис. 3 составляет  $1,5^\circ$ . Столь высокая крутизна изменения сигнала определяет высокую чувствительность сенсора (рис. 5). Если влажность известна, то можно не осушать камеру, а учесть её при измерении как постоянный параметр.

Временной отклик сенсора на быстрое нарастание концентрации аммиака приведён на рис. 6, а. В этом эксперименте струя воздуха с парами аммиака с резким перепадом давления направлялась на поверхность плёнки ФК. Для исключения влияния изменения давления на сигнал проводилась проверка при воздействии струи сухого воздуха с таким же давлением без аммиака. При этом сигнал отсутствовал. Таким образом, время реак-

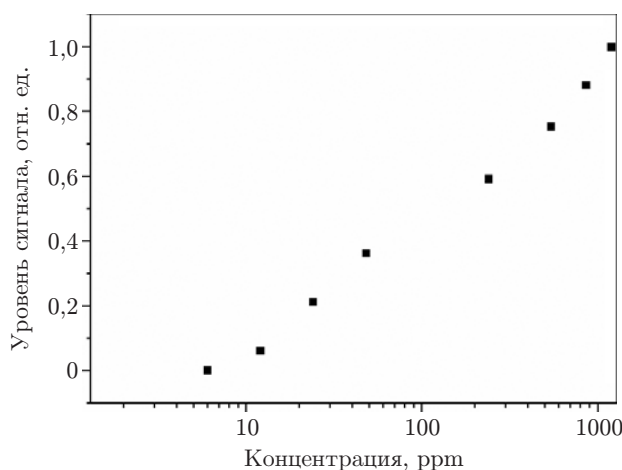


Рис. 5. Зависимость уровня сигнала от концентрации паров аммиака

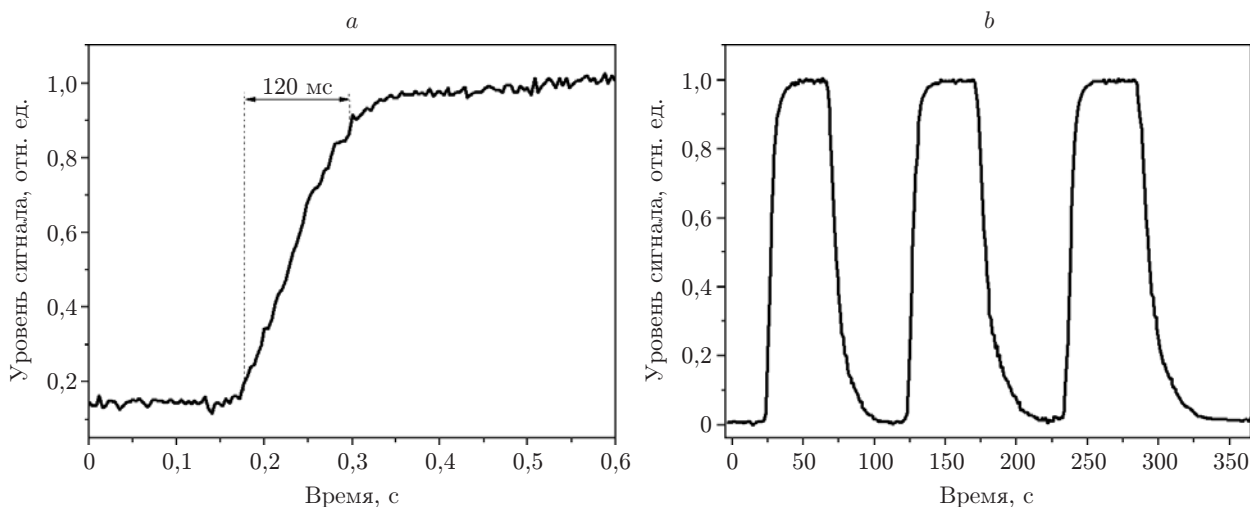


Рис. 6. Отклики сенсора на воздействие аналита: временной (а) и реверсивный (b) при наполнении аммиаком

ции исследованного сенсора составило 120 мс при времени восстановления около 10 с. В нашем случае время реакции датчика в значительной степени ограничивается временем заполнения камеры газом.

Степень восстановления сенсора ФК в течение нескольких циклов наполнения аммиаком и прокачки чистого воздуха показана на рис. 6, b. Все тесты выполняются при атмосферном давлении и комнатной температуре.

**Заключение.** По результатам наших исследований видно, что наполнение пор ФК полярными молекулами приводит к увеличению расстояния между МСЧК только поперёк плёнки ФК вследствие капиллярной конденсации. Такая асимметричная деформация вызывает наклон кристаллических плоскостей ФК, от которых отражается луч, падающий на границу раздела стекло — ФК. Изменение угла отражённого луча фиксируется фотоприёмниками в виде сигнала, пропорционального концентрации. Чувствительность устройства достигает единиц ppm. Время нарастания реакции на аммиак составило 120 мс, а время восстановления — около 10 с.

Низкая стоимость и простота изготовления датчиков, отклик которых можно легко наблюдать, не прибегая к спектральным приборам, представляются весьма привлекательными. Чувствительность обнаружения может быть значительно улучшена с помощью лазера с узким спектром в качестве источника света.

Функционализация поверхности кремнезёмных МСЧК открывает возможности создания сенсоров других газов, использующих описанный нами принцип, позволяющий отказаться от дорогостоящих спектральных приборов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Tran V. H., Chan H. P., Thurston M. et al.** Breath analysis of lung cancer patients using an electronic nose detection system // *IEEE Sensors Journ.* 2010. **10**, N 9. P. 1514–1518.
2. **Wang X., Miura N., Yamazoe N.** Study of  $WO_3$ -based sensing material for  $NH_3$  and NO detection // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2000. **66**, N 1–3. P. 74–76.
3. **Winqvist F., Spetz A., Lundstrom I., Danielsson B.** Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor // *Anal. Chim. Acta.* 1984. **164**. P. 127–138.

4. Galisteo-López J. F., Ibisate M., Sapienza R. et al. Self-assembled photonic structures // Adv. Mater. 2011. **23**, N 30. P. 30–69.
5. 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. **90**, вып. 8. С. 617–620.
6. Химия привитых поверхностных соединений /Под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 659 с.
8. Orlova N. A., Kargapolova I. Ya., Shelcovnikov V. V., Plekhanov A. I. Luminescent silica nanoparticles modified with a functional pyrylocyanine dye // High Energy Chemistry. 2009. **43**, N 7. P. 602–606.
9. Yang H. T., Jiang B., Jiang P. Vapor detection enabled by self-assembled colloidal photonic crystals // Journ. Colloid and Interface Sci. 2012. **370**, N 1. P. 11–18.
10. Goponenko A. V., Asher S. A. Modeling of stimulated hydrogel volume changes in photonic crystal  $Pb^{2+}$  sensing materials // JACS. 2005. **127**, N 30. P. 10753–10759.
11. Vlasov Y. A., Bo X.-Z., Sturm J. C., Norris D. J. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals // Nature. 2001. **414**, N 15. P. 298–293.
12. Plekhanov A. I., Chubakov V. P., Chubakov P. A. Polarization anisotropy of single crystal opal films // Phys. Solid State. 2011. **53**, N 6. P. 1145–1151.

*Поступила в редакцию 7 мая 2013 г.*

---