

В. С. Горелик, А. О. Литвинова

РЕФРАКТИВНЫЙ СЕНСОР ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Выполнен анализ оптических характеристик глобулярных фотонных кристаллов, заполненных органическими и неорганическими соединениями. Методика проведения экспериментов основана на волоконно-оптической регистрации спектров отражения от поверхности (111) искусственных опалов. Построены спектры отражения и их разностные функции, позволяющие определить изменения в составе введенного в поры фотонного кристалла вещества. Разработанный метод может быть применен при контроле качества и состава органических и неорганических веществ.

E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Ключевые слова: спектр отражения, глобулярные фотонные кристаллы, рефрактивный сенсор, лазер, ультрафиолетовое излучение, поверхность, разностная функция, анализ.

Фотонные кристаллы — это современные материалы, имеющие ряд свойств, которые могут быть использованы для проведения количественного и качественного анализа при создании рефрактивных сенсоров. Рефрактивным сенсором называют устройства, позволяющие устанавливать тип молекулярного соединения по изменению положения стоп-зон фотонного кристалла в результате введения в его поры вещества с заданным коэффициентом преломления. В настоящее время существуют голографические сенсоры [1, 2], состоящие из периодически расположенных диэлектрических слоев. Недостатком таких сенсоров является зависимость их характеристик от условий введения вещества между слоями.

Глобулярные фотонные кристаллы — новые физические объекты, характеризующиеся кристаллической структурой с периодом решетки, существенно превышающим атомные размеры. В поры глобулярного фотонного кристалла могут быть введены различные диэлектрики, полупроводники и даже металлы.

Цель данного исследования — создание на основе использования свойств глобулярного фотонного кристалла нового типа рефрактивного сенсора, устанавливающего тип введенного в поры глобулярного фотонного кристалла вещества по изменению спектрального положения стоп-зоны с помощью анализа соответствующих спектров отражения широкополосного излучения от поверхности кристалла.

В работе изучены глобулярные фотонные кристаллы с диаметрами глобул 195...700 нм. Исследования проведены с пластинами $2 \times 10 \times 10$ мм³ с ориентацией поверхности (111). В качестве источников

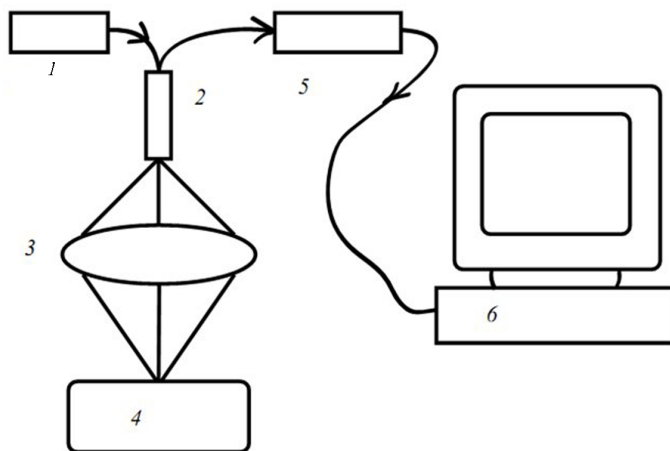


Рис. 1. Схема волоконно-оптической установки для регистрации спектров отражения:

1 – источник опорного излучения – галогенная или дейтериевая лампа; 2 – световод; 3 – система фокусировки; 4 – изучаемый образец; 5 – спектрометр FSD-8; 6 – ЭВМ

вторичного возбуждения использованы галогенная и дейтериевая лампы. Поры искусственного опала заполняли различными веществами, такими как вода, этиловый спирт C_2H_5OH и йодид калия KI .

С помощью экспериментальной установки (рис. 1) регистрировали спектры отражения широкополосного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов при нормальном падении на поверхность роста (111) фотонного кристалла. Излучение от галогенной лампы мощностью 100 Вт и дейтериевой лампы мощностью до 200 Вт 1 проводилось по волоконно-оптическому зонду 2 через оптическую систему 3, состоящую из набора двояковыпуклых линз, к поверхности глобулярного фотонного кристалла 4. Торцевой (100 мкм) световод находился параллельно поверхности кристалла. С помощью другого световода 2 отраженное излучение подводилось к миниспектрометру FSD-8 5, подключенному к персональному компьютеру 6. Цифровую регистрацию спектров отражения осуществляли в диапазоне 200...1000 нм.

Нормированные спектры отражения зарегистрированы от различных участков поверхности фотонного кристалла размером ~ 100 мкм. Установлено, что при увеличении диаметра глобул фотонного кристалла и заполнении его пор водой, спиртом или раствором с солью происходит сдвиг положения пика отражения, соответствующего стоп-зоне, в длинноволновую область. Ниже на примерах показаны спектры отражения от опалов, заполненных водой, смесью воды с йодистым калием и этилового спирта с йодистым калием. Отметим, что при пропитке опалов жидкостью ширина запрещенной зоны фотонного кристалла сужается. Положение стоп-зоны соответствует положению

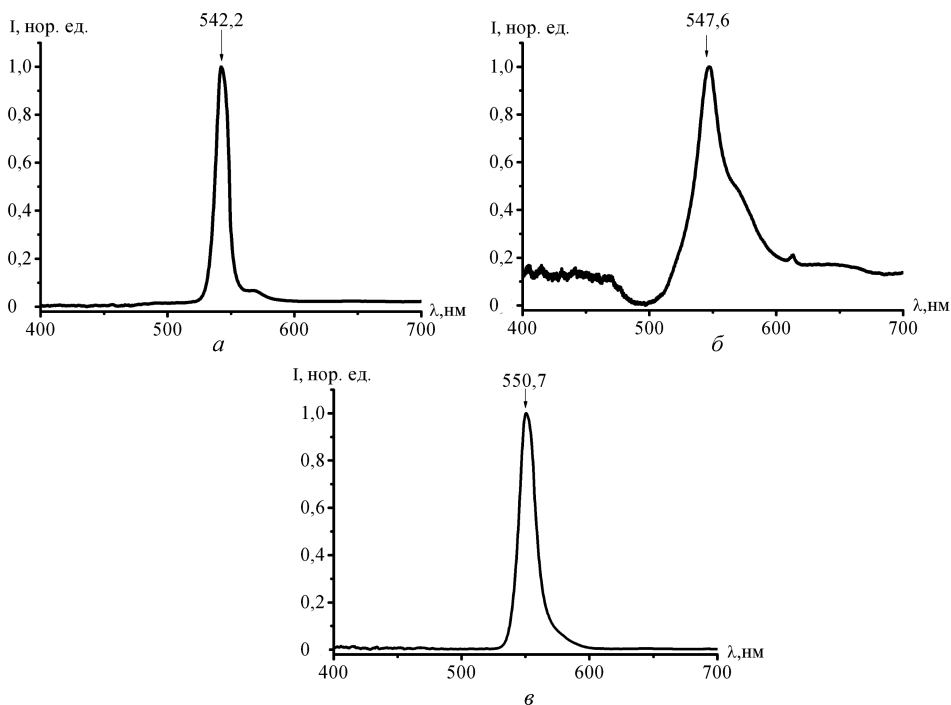


Рис. 2. Спектр отражения от поверхности глобулярного фотонного кристалла, заполненного различными веществами, с указанием положения стоп-зоны, соответствующей для опала с аналогичными веществами:

a — водой (542,2 нм); *б* — водой с йодистым калием (547,6 нм); *в* — этиловым спиртом с йодистым калием (550,7 нм)

максимума интенсивности. Таким образом, используя отражательную спектроскопию, становится возможным реализовать новый тип сенсоров для анализа введенного в поры фотонного кристалла молекулярного соединения. Полученные спектры отражения от поверхности глобулярного фотонного кристалла, заполненного водой, смесью этилового спирта и йодистого калия, приведены на рис. 2, *a–в*.

Спектр отражения в случае введения каждого конкретного вещества является особенным (см. рис. 2). Для воды положение стоп-зоны соответствует 542,2 нм, для более сложных соединений соответственно 547,6 и 550,7 нм.

Для сравнения на рис. 3 приведены спектры отражения от поверхности глобулярного фотонного кристалла, заполненного воздухом или этиловым спиртом. Положение стоп-зон смещается, так как изменяется коэффициент преломления среды, от которой происходит отражение. При заполнении глобулярного фотонного кристалла этиловым спиртом положение стоп-зоны изменяется от 509,5 до 548,3 нм (рис. 3, *a*), а при заполнении водой положение стоп-зон соответствует 542,7 нм, смесью этилового спирта и йодистого калия — 567,0 нм (рис. 3, *б*), воздухом — 644,1 нм и водой — 676,5 нм (рис. 3, *в*).

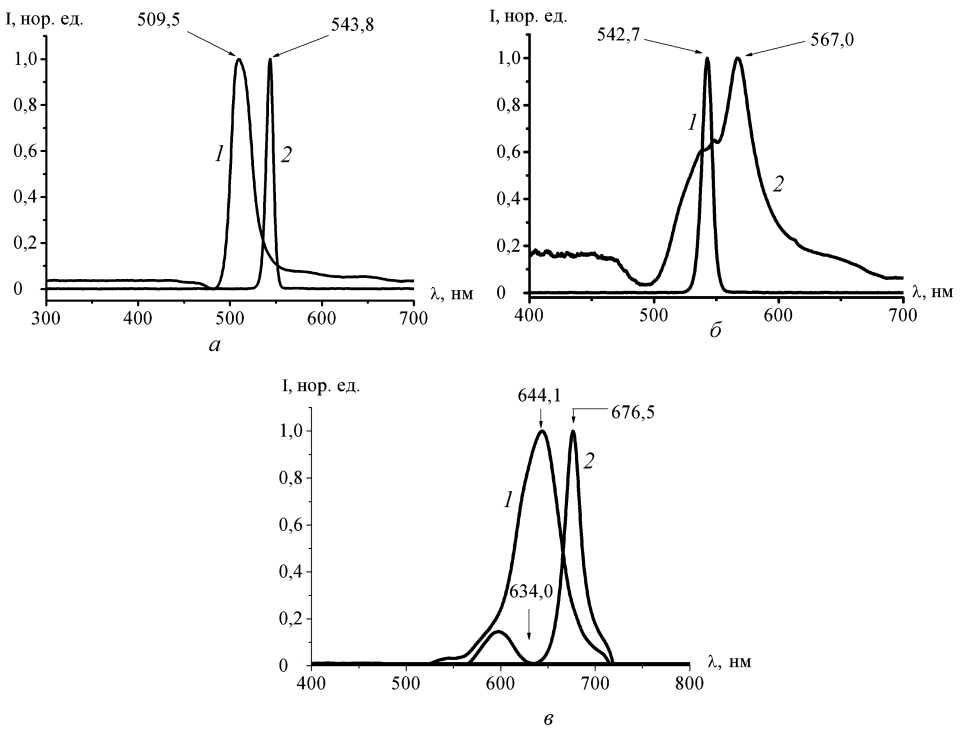


Рис. 3. Спектр отражения от поверхности глобулярного фотонного кристалла, заполненного различными веществами:

a — воздухом 1 и этиловым спиртом 2 (509,5 и 543,8 нм); *б* — водой 3 и смесью 4 этилового спирта и йодистого калия (542,7 и 567,0 нм); *в* — воздухом 1 и водой 3 (644,1 и 676,5 нм)

Сопоставление результатов эксперимента с теорией. Полученные экспериментальные результаты по спектрам отражения от поверхности (111) фотонного кристалла свидетельствуют о том, что при заполнении пор искусственного опала различными веществами наблюдается сдвиг спектрального положения максимума отражения в длинноволновую область спектра. Такой результат согласуется с формулой Брэгга [3–5] для спектрального положения дифракционного максимума:

$$m\lambda_{\max} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}Dn_{eff}; \quad m = 1, 2; \quad (1)$$

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

где n_1, n_2 — показатели преломления кремнезема ($n_1 = 1,46$) и внедренного в поры опала вещества (n_2) соответственно; β — коэффициент заполнения объема кристалла кремнеземом ($\beta = 0,74$); m — номер стоп-зоны; D — диаметр глобулы. По формуле (1) можно определить спектральное положение максимума интенсивности отраженного из-

лучения, т. е. положения первой и второй стоп-зон: первая стоп-зона ($m = 1$) находится в видимой области спектра, а вторая ($m = 2$) — в ультрафиолетовом диапазоне. Формула (2) позволяет вычислить эффективный показатель преломления опала, заполненного жидкостью.

По формулам (1) и (2) рассчитаны данные для табл. 1–3, по которым можно определить спектральные положения (λ_{\max}) стоп-зоны при различных условиях эксперимента. Кристаллы заполняли воздухом, водой и этиловым спиртом.

Как показывает эксперимент (см. рис. 3, *a*), при пропитке опалов различными жидкостями происходит также спектральное сужение стоп-зон. Такой результат [3] согласуется со следующим выражением для ширины стоп-зоны:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max} \frac{4 |n_2 - n_1|}{\pi (n_2 + n_1)}. \quad (3)$$

Как видно из формулы (3), при уменьшении контраста (при приближении показателя преломления n_2 к n_1) происходит спектральное сужение соответствующей стоп-зоны.

Полученные результаты о виде спектров отражения для различных образцов были обработаны методом разностного анализа. Построен разностный спектр эталонного образца и образца искусственного опала, пропитанного исследуемой жидкостью. Разностный спектр вычисляется по формуле

$$K_x^B(\lambda) = 1 - |I_x(\lambda) - I_B(\lambda)|, \quad (4)$$

где $I_x(\lambda)$, $I_B(\lambda)$ — нормированные интенсивности анализируемого и эталонного объектов соответственно.

Интегральный коэффициент, характеризующий степень близости анализируемого объекта к эталонному, задают в виде

$$K = \frac{\sum_i (1 - |I_x(\lambda) - I_B(\lambda)|)_i}{\sum_i i}. \quad (5)$$

Спектр отражения от поверхности (111) глобулярного фотонного кристалла, заполненного воздухом и водой, а также соответствующий разностный спектр приведены на рис. 3, *b* и 4. На рис. 4 наблюдается существенное отличие вида спектров эталонного (заполненного воздухом) и анализируемого (заполненного водой) образцов.

С использованием формулы (3) для спектральной ширины стоп-зоны и в соответствии с данными табл. 1–3 построены зависимости (рис. 5) спектральных положений и ширины стоп-зоны при различных параметрах искусственных опалов.

Зависимость для диаметра глобул $D = 195 \dots 355$ нм

D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,359$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,431$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,434$	D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,363$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,435$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,441$
195	432,5	455,3	461,3	275	610,0	642,1	647,9
200	443,6	467,0	473,1	280	621,0	653,8	659,6
205	454,7	478,7	484,9	285	632,1	665,5	671,4
210	465,8	490,4	496,8	290	643,2	677,2	683,2
215	476,9	502,0	508,6	300	665,4	700,5	694,9
220	488,0	513,7	520,5	305	676,5	712,2	718,6
225	499,1	525,4	532,3	310	687,6	723,9	730,3
230	510,1	537,1	544,1	315	698,7	735,5	742,1
235	521,2	548,7	555,9	320	709,8	747,2	753,9
240	532,3	560,4	567,8	325	720,9	758,9	765,7
245	543,4	572,1	579,6	330	731,9	770,6	777,5
250	554,5	583,8	591,4	335	743,3	782,2	789,2
255	565,6	595,4	603,3	340	754,1	793,9	801,0
260	576,7	607,1	615,1	345	765,2	805,6	812,8
265	587,8	621,0	626,9	350	776,3	817,3	824,6

Зависимость для диаметра глобул $D = 360 \dots 535$ нм

D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,375$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,439$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,445$	D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,383$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,443$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,449$
360	808,3	846,0	852,3	450	1016,3	1061,9	1071,3
365	819,5	857,7	864,2	455	1027,6	1073,7	1083,2
370	830,7	869,5	876,0	460	1038,9	1085,5	1095,1
375	842,0	881,2	887,9	465	1050,2	1097,2	1107,0
380	853,2	893,0	899,7	470	1061,5	1109,0	1118,9
385	864,4	904,7	911,5	475	1072,8	1120,8	1130,8
390	875,6	916,5	923,4	480	1084,0	1132,6	1142,7
395	886,9	928,2	935,2	485	1095,3	1144,4	1154,6
400	898,1	940,0	947,0	490	1106,6	1156,2	1166,5
405	909,3	951,7	958,9	495	1117,9	1168,0	1178,4
410	920,5	963,4	970,7	500	1129,2	1179,8	1190,3
415	931,8	975,2	982,6	505	1140,5	1191,6	1202,2
420	943,0	986,9	994,4	510	1151,8	1203,4	1214,1
425	954,2	998,7	1006,2	515	1163,1	1215,2	1226,0
430	965,5	1010,4	1018,1	520	1174,4	1227,0	1238,0
435	976,7	1022,2	1029,9	525	1185,7	1238,8	1249,9
440	987,9	1033,9	1041,8	530	1197,0	1250,6	1261,8
445	999,1	1045,7	1053,6	535	1208,3	1262,4	1273,7

Зависимость для диаметра глобул $D = 540 \dots 700$ нм

D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,391$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,447$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,458$	D , нм	λ_{\max} , нм (воздух) $n_{eff} = 1,399$	λ_{\max} , нм (вода) $n_{eff} = 1,451$	λ_{\max} , нм (спирт) $n_{eff} = 1,474$
540	1226,6	1287,5	1292,6	625	1427,8	1494,2	1504,3
545	1238,0	1299,4	1304,6	630	1439,3	1506,1	1516,3
550	1249,3	1311,3	1316,6	635	1450,7	1518,1	1528,3
555	1260,7	1323,2	1328,5	640	1462,1	1530,0	1540,4
560	1272,0	1335,1	1340,5	645	1473,5	1542,0	1552,4
565	1283,4	1347,1	1352,5	650	1485,0	1554,0	1564,4
570	1294,8	1359,0	1364,4	655	1496,4	1565,9	1576,5
575	1306,1	1370,9	1376,4	660	1507,8	1577,9	1588,5
580	1317,5	1382,8	1388,4	665	1519,2	1589,8	1600,5
585	1328,8	1394,7	1400,3	670	1530,7	1601,8	1612,6
590	1340,2	1406,7	1412,3	675	1542,1	1613,7	1624,6
595	1351,5	1418,6	1424,3	680	1553,5	1625,7	1636,6
600	1362,9	1430,5	1436,2	685	1564,9	1637,6	1648,7
605	1374,3	1442,4	1448,2	690	1576,3	1649,6	1660,7
610	1385,6	1454,3	1460,2	695	1587,8	1661,5	1672,7
615	1397,0	1466,3	1472,2	700	1599,2	1673,5	1684,8
620	1408,3	1478,2	1484,1				

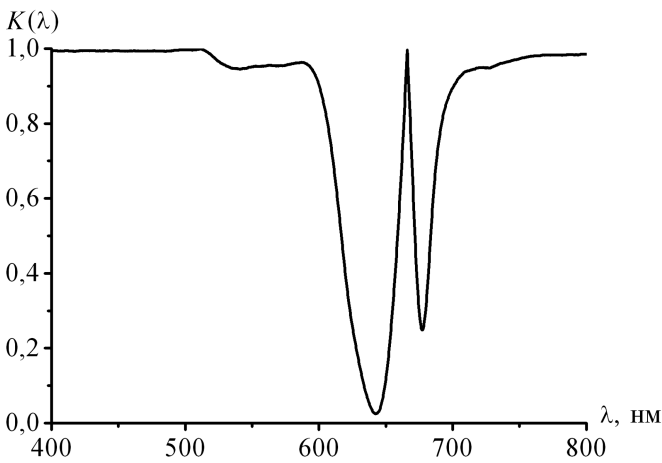


Рис. 4. Разностная функция $K_W^A(\lambda)$ опала, заполненного водой (W), по отношению к опалу, заполненному воздухом (A), в диапазоне значений длин волн $\Delta\lambda = 560 \dots 725$ нм. Интегральный коэффициент соответствия $K = 0,93$

На рис. 5, *а* показано изменение спектрального положения стоп-зоны глобулярного фотонного кристалла, заполненного воздухом, водой и этиловым спиртом, при различных диаметрах глобул (195... 350 нм). С увеличением диаметра глобул растет значение длины волны, соответствующей спектральному положению стоп-зоны.

На рис. 5, *б* приведены зависимости спектральной ширины стоп-зоны от ее спектрального положения для опалов, заполненных воздухом, водой и этиловым спиртом. На графиках видно, что при уменьшении оптического контраста (см. формулу (3)) ширина стоп-зоны уменьшается.

Сужение стоп-зон также зависит от диаметра глобул фотонного кристалла: с ростом диаметра глобул (195... 350 нм) уменьшается спектральная ширина стоп-зон (рис. 5, *в*). Соответствующие зависимости приведены для опалов, заполненных воздухом, водой и этиловым спиртом.

В представленной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования свойств глобулярных фотонных кристаллов, заполненных различными веществами, — водой, этиловым спиртом и йодистым калием (KI). Получены спектры отражения от поверхности (111) глобулярного фотонного кристалла. При сравнении образцов опалов, заполненных различными веществами, с исходными фотонными кристаллами построены разностные спектры. Выявлено, что при изменении эффективного показателя преломления, т. е. при введении различных веществ, и диаметра глобул искусственного опала наблюдается спектральный сдвиг стоп-зон и изменение их ширины.

Таким образом, показана возможность создания рефрактивного сенсора молекулярных структур, способного регистрировать сравни-

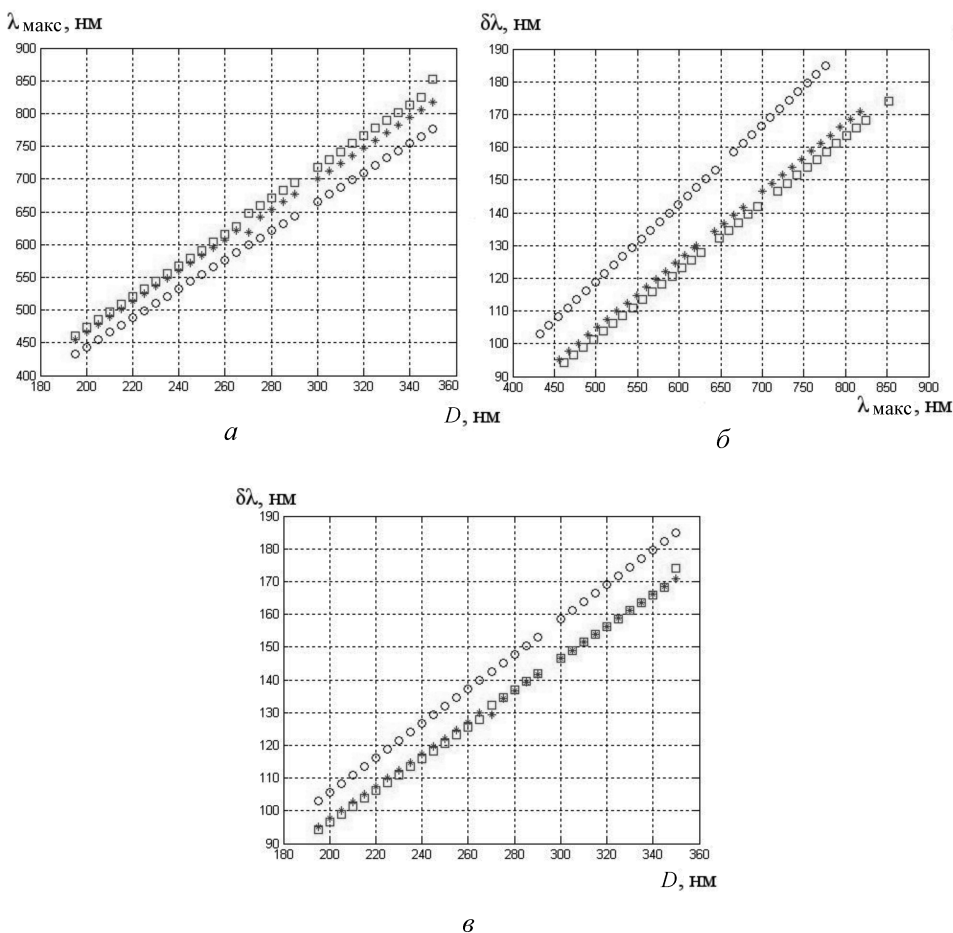


Рис. 5. Зависимости параметров глобулярного фотонного кристалла, заполненного воздухом \circ , водой $*$ и этиловым спиртом \square :

a – спектрального положения стоп-зоны от диаметра глобулы; $б$ – спектральной ширины стоп-зоны от положения стоп-зоны; $в$ – спектральной ширины стоп-зон от диаметра глобул (195...270 нм)

тельно небольшие изменения в молекулярном составе исследуемых соединений, введенных в поры глобулярного фотонного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственный контракт 16.513.11.3116) и проектов РФФИ № 10-02-00293, 11-02-00164, 11-02-12092, 12-02-00491, 12-02-90422.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голографические сенсоры для диагностики компонентов раствора / А.В. Крайский, В.А. Постников, Е.Е. Султанов, А.В. Хамидулин // Квантовая электроника. – 2010. – № 2. – С. 178.
2. Photonic crystal glucose-sensing material for noninvasive monitoring of glucose in tear fluid / V.L. Alexeev, S. Das, D.N. Finegold, S.A. Asher // Clinical chemistry. Automation and analytical techniques. – 2004. – No. 50 – P. 2353.

3. G o n c h a r o v A. P., G o r e l i k V. S. Emission of opal photonic crystals under pulsed laser excitation // Inorganic materials. – 2007. – Vol. 43, no. 4. – P. 386.
4. В о з б у ж д а е м о е полупроводниковыми светодиодами вторичное излучение в опалах с порами, заполненными наночастицами серебра / В.С. Горелик, Л.И. Злобина, О.А. Троицкий, Р.И. Чаниева // Неорганические материалы. – 2008. – № 1. – С. 64.
5. G o r e l i k V. S. Optics of globular photonic crystals // Laser Physics. – 2008. – Vol. 18, no. 12. – P. 386.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012