

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



АШУРОВ МАТИН СУХРОБИДИНОВИЧ

**СИНТЕЗ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК ОПАЛОВОГО ТИПА**

02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
с.н.с., к.ф.-м.н. Климонский С.О.

Москва – 2021

Список условных обозначений

ФК – фотонный кристалл

ГЦК – гранецентрированная кубическая (структура)

ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка

ФЗЗ – фотонная запрещенная зона

ФСЗ – фотонная стоп-зона

ТЭОС – тетраэтилортосиликат или тетраэтоксисилан

ЕТРТА - этоксилат триметилпропан триакрилат

АРТЕС – аминопропилтриэтоксисилан

МС – метиленовый синий

Г – центр зоны Бриллюэна для ГЦК решетки

L, X, K, W, U– точки на поверхности первой зоны Бриллюэна для ГЦК решетки

КР – комбинационное рассеяние

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ДС – динамическое светорассеяние

RIU - refractive index unit

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние

EF – фактор усиления

АОА - анодный оксид алюминия

ИК – инфракрасный

λ – длина волны

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
2.1. Фотонные кристаллы и фотонные запрещённые зоны	11
2.2. Основные методы синтеза фотонных кристаллов	14
2.2.1. Синтез монодисперсных коллоидных сферических частиц.....	14
2.2.2. Функционализация сферических частиц.....	20
2.2.3. Самосборка коллоидных частиц.....	22
2.2.4. Синтез микроструктурированных ФК.....	30
2.2.5. Температурный метод синтеза инвертированных ФК.....	32
2.2.6. Изготовление многослойных структур.....	34
2.2.7. Золь-гель метод синтеза инвертированных ФК.....	35
2.2.8. Электрохимические методы синтеза ФК.....	37
2.3. Сенсорные свойства фотонных кристаллов	40
2.3.1. Химические сенсоры.....	41
2.3.2. Рефрактометрические сенсоры.....	46
2.3.3. Смешанные сенсоры.....	49
2.4. Усиление взаимодействие света с веществом	54
2.5. Перспективы применения ФК для усиления КР	61
2.5.1. Усиление вынужденного КР с помощью ФК.....	63
2.5.2. Дополнительное усиление ГКР с помощью ФК.....	67
2.6. Заключение	71
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	73
3.1. Синтез фотонных кристаллов	73
3.1.1. Синтез монодисперсных сферических частиц SiO_2	73
3.1.2. Получение фотонно-кристаллических пленок опалового типа.....	75
3.1.3. Получение микроструктурированных ФК.....	75
3.1.4. Получение инвертированных ФК на основе ЕТРТА.....	76
3.1.5. Синтез одномерных ФК на основе анодного оксида алюминия.....	78
3.2. Синтез фотонно-кристаллических композитов	79
3.2.1. Синтез наночастиц Au.....	79
3.2.2. Получение композитных пленок ЕТРТА/Au.....	80
3.2.3. Синтез композитных частиц SiO_2 /Au и ФК на их основе.....	81
3.2.4. Синтез композитных частиц SiO_2 /Ag и ФК на их основе.....	82
3.3. Методы исследования	83
3.3.1. Динамическое светорассеяние.....	83
3.3.2. Растровая электронная микроскопия.....	83

3.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	83
3.3.4. Оптическая микроскопия.....	84
3.3.5. Рентгенофазовый анализ.....	84
3.3.6. Лазерная дифракция.....	84
3.3.7. Лазерная интерференционная микроскопия.....	85
3.3.8. Анализ формы капли.....	85
3.3.9. Оптическая спектроскопия.....	86
1.3.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	87
3.3.11. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	88
3.3.12. ИК-Фурье спектроскопия.....	88
3.3.13. Низкотемпературная адсорбция азота.....	88
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	89
4.1. Контроль состава водно-спиртовых смесей с помощью ФК из АОА, пленок со структурой опала и инвертированного опала.....	89
4.1.1. Синтезированные образцы.....	89
4.1.2. Рефрактометрический сенсор на основе АОА.....	101
4.1.3. Сенсорные свойства пленок ФК опалового типа.....	106
4.1.4. Сенсорные свойства инвертированных ФК из ЕТРТА.....	108
4.2. Сенсоры на основе комбинационного рассеяния света.....	115
4.2.1. Образцы инвертированных опалов.....	115
4.2.2. Введение красителя в поры инвертированного ФК.....	116
4.2.3. Усиление КР света в пленках инвертированных опалов.....	118
4.2.4. Композитные пленки ФК-металлические наночастицы как сенсоры на основе ГКР.....	123
4.3. Миниатюризация фотонно-кристаллических сенсоров.....	143
4.3.1. Получение полосчатых ФК.....	143
4.3.2. Инвертированные полосы ФК.....	156
4.3.3. Двумерные матрицы.....	157
4.3.4. Сенсорные свойства микроскопически малых ФК.....	158
5. Выводы.....	160
6. Список литературы.....	162
7. Приложение.....	176
Благодарности.....	182

1. ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы (ФК) представляют собой пространственно-периодические диэлектрические структуры с наличием фотонных запрещенных зон в спектре электромагнитных волн. За последнее десятилетие было опубликовано много работ по их применению в качестве сенсоров, реагирующих на различные внешние воздействия, такие как температура окружающей среды, влажность, значение pH, механическая сила, электрическое поле, состав пропитывающего ФК реактива и так далее. Ожидается, что ФК сенсоры будут широко применяться в различных областях биологии, химии, физики и технологии. Также достаточно новое направление применения ФК связано с усилением сигнала комбинационного рассеяния (КР) и созданием композитных пленок ФК-металлические наночастицы для гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Идея ФК-сенсора, стоп-зона которого смещается при взаимодействии с газообразным или жидким реактивом, может быть реализована двумя способами. Первый, рефрактометрический, способ связан с изменением эффективного коэффициента преломления ФК вследствие заполнения изучаемой жидкостью (аналитом) его структурных пустот. Привлекательность данного подхода определяется хорошо предсказуемой зависимостью аналитического сигнала от коэффициента преломления анализируемой жидкости. Второй подход, который мы условно назовем «химическим», связан с возможностью расширения (или, наоборот, сжатия) материала ФК, приводящего к изменению постоянных фотонно-кристаллической решетки. Оба механизма воздействия на спектральное положение фотонной стоп-зоны могут также действовать одновременно. Известно, что, вследствие более высокой пористости, рефрактометрические сенсоры на основе ФК со структурой инвертированного опала обладают более высокой чувствительностью, чем сенсоры со структурой обычного опала. В свою очередь, опалы могут быть использованы в качестве основы (темплата) для синтеза инвертированных опалов – пористых структур, полученных посредством заполнения пустот между сферическими частицами в опаловой матрице требуемым веществом и селективного удаления темплата.

Полученные методом самосборки коллоидных частиц ФК часто называют синтетическими опалами из-за аналогии с широко известными природными минералами. Свойства инвертированного опала сильно зависят от исходного темплата. Вместе с тем, инвертирование может приводить к нарушению периодичности ФК. В частности, необходимость спекания инвертированной структуры может приводить к ее сжатию, растрескиванию и появлению всевозможных дефектов. Отсюда возникает потребность в мягких, не требующих отжига методах инвертирования. К их числу относятся

инвертирование с помощью полимеризации гидрогеля или фоточувствительной смолы (в нашей работе это ЕТРТА - этоксилат триметилпропан триакрилат). Однако в большинстве случаев полимеризация гидрогелей требует многочасовой ультрафиолетовой засветки или термообработки, в то время как для фотополимеризации смолы достаточно засветки в течение нескольких минут. Кроме того, фоторезист ЕТРТА выгодно отличается как от гидрогелей, так и от других фоторезистов высоким коэффициентом преломления (по нашим данным, $n = 1.67$) и незначительным изменением объема при полимеризации. В работе будет показано, что инвертированные пленки из ЕТРТА полностью сохраняют качество структуры исходного темплата, чего не было достигнуто в большинстве других работ по инвертированию с помощью фотополимеризации.

Опалы и инвертированные ФК широко применяются как резонаторы или усилители для разных физико-химических процессов, усиление которых возможно благодаря эффекту замедления фотонов по краям фотонной стоп-зоны. Однако, если говорить об усилении КР, то на данный момент существует немало работ, посвященных применению ФК пленок в качестве оптических сенсоров на эффекте ГКР, поскольку они имеют большую площадь поверхности и высокую пористость, но при этом во многих случаях их фотонно-кристаллические свойства либо совсем игнорируются, либо отмечается, что влияние стоп-зоны невелико. Однако, на наш взгляд, делать такие выводы преждевременно, поскольку систематических знаний в данной области явно не хватает.

Для проведения систематических исследований необходимы синтез ФК или композитов ФК – металлические наночастицы на их основе с контролируемыми свойствами (спектральное положение фотонной стоп-зоны, толщина пленок ФК), последующий их комплексный анализ, выявление эффектов, связанных с усилением взаимодействия света с веществом, а также миниатюризация рабочих элементов путем микроструктурирования ФК пленок. Решение данных вопросов для целей детектирования различных аналитов, в том числе при их низкой концентрации в растворе, является **актуальной проблемой**.

Целью диссертационной работы является разработка новых фотонно-кристаллических материалов со структурой опала и инвертированного опала для сенсорных приложений.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтез монодисперсных сферических частиц на основе SiO_2 с контролируемым диаметром и получение ФК опалового типа на их основе. Синтез одномерных ФК на основе анодного оксида алюминия. Применение их в качестве рефрактометрических сенсоров.
2. Получение инвертированных опалов на основе ЕТРТА (этоксилат триметилпропан триакрилата) с разным спектральным положением фотонной стоп-зоны.

Изучение возможностей их применения в качестве сенсоров состава жидкостей и рамановских сенсоров для детектирования аналитов с низкой концентрацией. Установление зависимости интенсивности сигнала КР от спектрального положения фотонной стоп-зоны.

3. Разработка методов получения одно- и двумерных матриц микроструктурированных ФК со структурой инвертированного опала. Изучение возможности их применения в качестве микросенсоров для детектирования спиртов в воде.

4. Синтез композитных сферических частиц SiO_2/Au и SiO_2/Ag типа ядро-оболочка и получение ФК опалового типа на их основе. Изучение оптических свойств полученных композитных пленок и возможностей их применения в качестве подложек для ГКР.

5. Изготовление композитных пленок ЕТРТА/Au методом пропитки коллоидным раствором золота и изучение возможностей их применения в качестве подложек для ГКР. Установление зависимости между интенсивностью ГКР и спектральным положением фотонной стоп-зоны.

В качестве **объектов исследования** были выбраны ФК на основе:

- сферических частиц SiO_2 ;
- инвертированных ФК из фоторезиста ЕТРТА;
- композитных сферических частиц: SiO_2/Ag и SiO_2/Au ;
- композитных пленок ЕТРТА/Au.

Основными методами исследования, использованными при выполнении работы, были растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, спектроскопия в видимой и УФ областях, ИК и КР - спектроскопия, динамическое светорассеяние (ДС), лазерная дифракция и др.

Научная новизна работы:

1. Предложено использовать фоторезист ЕТРТА в качестве материала для изготовления пленочных сенсоров состава жидкостей со структурой инвертированного опала. Продемонстрировано, что, используя темплатный метод, можно получить инвертированные ФК из ЕТРТА с разным положением фотонной стоп-зоны. Изучено их применение в качестве сенсоров состава жидкостей (водно-спиртовых смесей). Показано, что во всем интервале концентраций этанола от 0 до 100 % длина волны минимума пропускания, связанного со стоп-зоной, меняется монотонно, что, в отличие от рефрактометрических методов контроля, дает однозначную взаимосвязь между аналитическим сигналом (длиной волны) и содержанием этанола.

2. Впервые продемонстрировано применение инвертированных ФК (без наночастиц благородных металлов) в качестве усилителей КР света. Продемонстрировано влияние

спектрального положения фотонной стоп-зоны на величину сигнала КР света на молекулах аналита метиленового голубого. Установлено, что сигнал КР максимален, когда положение фотонной стоп-зоны совпадает с длиной волны лазерного излучения.

3. Разработаны методы получения композитных ФК на основе частиц SiO_2/Au и SiO_2/Ag . Показаны возможности использования ФК-пленок со структурой опала (на основе частиц SiO_2/Au и SiO_2/Ag) и со структурой инвертированного опала (из фоторезиста ЕТРТА с внедренными в сферические пустоты наночастицами золота) в качестве подложек для ГКР. Совмещение фотонной стоп-зоны инвертированных пленок ЕТРТА/ Au с длиной волны лазера в спектрометре КР дает дополнительное усиление сигнала ГКР в 20 раз, что значительно превышает данные других авторов для композитных ФК-пленок.

4. Разработаны методы получения одно- и двумерных матриц микроструктурированных ФК опалового типа, опирающиеся на прерывистое осаждение коллоидных частиц SiO_2 , а также метод их инвертирования с помощью фоторезиста ЕТРТА. Показано, что микроскопически малые элементы данных матриц действительно обладают свойствами ФК и принципиально могут быть использованы в качестве сенсоров состава жидкостей.

Практическая значимость работы сформулирована в виде следующих положений:

1. Показана возможность использования полученных фотонно-кристаллических материалов (в частности, инвертированных пленок из ЕТРТА) в качестве сенсоров состава жидкостей.

2. Установлено, что пленки со структурой инвертированного опала могут применяться для многократного (более, чем в 40 раз) усиления КР света на молекулах аналита.

3. Получены фотонно-кристаллические композиты типа ФК-металлические наночастицы, которые могут выполнять роль подложек для ГКР с хорошей конкурентной способностью по совокупности параметров.

4. Предложены подходы к миниатюризации пленок ФК и показана принципиальная возможность использования микроструктурированных пленок в качестве сенсоров состава жидкостей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При пропитке инвертированных пленок из ЕТРТА смесями вода-этанол во всем интервале концентраций этанола от 0 до 100 % длина волны минимума пропускания, связанного со стоп-зоной, меняется монотонно, что дает однозначную взаимосвязь между аналитическим сигналом (длиной волны) и содержанием этанола. Для смесей вода-

этиленгликоль данная зависимость близка к линейной и позволяет контролировать содержание этиленгликоля с точностью около 1 масс. %.

2. Совмещение фотонной стоп-зоны инвертированных пленок из ЕТРТА с длиной волны лазера в спектрометре КР позволяет более чем в 40 раз усиливать КР света на молекулах аналита (метиленового синего).

3. Композитные пленки ФК-металлические наночастицы могут быть использованы в качестве подложек для ГКР, находящихся на уровне лучших мировых образцов по совокупности параметров (коэффициент усиления, предельная чувствительность, расход аналита, расход драгметаллов, однородность и воспроизводимость). Совмещение фотонной стоп-зоны инвертированных пленок ЕТРТА/Au с длиной волны лазера в спектрометре КР позволяет дополнительно усиливать ГКР света на молекулах аналита в 20 раз, при этом предельная чувствительность к метиленовому синему в спиртовом растворе достигает 10^{-7} М.

4. Разработаны методы получения одно- и двумерных матриц микроструктурированных ФК со структурой опала и инвертированного опала, опирающиеся на прерывистое осаждение коллоидных частиц SiO_2 , а также метод их инвертирования с помощью фоторезиста ЕТРТА. Каждый микроэлемент таких матриц может выступать в качестве самостоятельного фотонно-кристаллического сенсора состава жидкостей.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования, включая растровую электронную микроскопию, ИК и спектроскопию комбинационного рассеяния, спектроскопию в видимой и УФ областях, а также контролем воспроизводимости полученных результатов путем проведения нескольких экспериментов в одинаковых условиях и их статистической обработки.

Апробация работы. Результаты работы представлены на международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2016 – 2021), международной школе-конференция по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам (SPBOPEN, Санкт-Петербург, 2018 – 2020), международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, 2017-2019), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), XV Конференции молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники" (Звенигород, 2016), конференции «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (PIERS 2017, Санкт-Петербург), конференции «IV International Conference on

Metamaterials and Nanophotonics» (METANANO 2019, Санкт-Петербург), VII Всероссийской конференции по наноматериалам (NANO-2020, Москва).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 15 публикациях, в том числе в 6 статьях индексируемых в базах данных Web of Science and Scopus, и в 9 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора. В основу работы положены результаты научных исследований, которые были проведены непосредственно автором в период с 2016 по 2021 год. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на кафедре междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах. Личный вклад автора состоит в синтезе всех фотонно-кристаллических образцов, представленных в данной работе, разработке либо уточнении используемых методов синтеза, разработке методов применения полученных образцов в качестве сенсоров состава жидкостей и для усиления КР и ГКР на молекулах аналита, исследовании физико-химических свойств полученных материалов (самостоятельная работа на приборах: РЭМ, КР, спектроскопии видимого и УФ диапазона, ДС и на оптическом микроскопе или при личном участии автора работы на других приборах). В выполнении отдельных пунктов диссертационной работы принимали участие студентка филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе Икрами С.А., и студент ФНМ МГУ Лю Юйчэнь, руководителем которых был автор данной диссертационной работы.

Гранты. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 19-33-90266).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 182 страницах машинописного текста (включая список литературы), проиллюстрирована 118 рисунками и дополнена 8 таблицами. Список использованной литературы содержит 206 ссылок. Работа состоит из семи глав (введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы и приложение).

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Фотонные кристаллы и фотонные запрещённые зоны

Фотонные кристаллы (ФК) — это композиционные материалы с пространственно-периодической модуляцией диэлектрической проницаемости в масштабах длины волны света, имеющие фотонные запрещенные зоны в спектре оптических состояний. Для фотонных кристаллов имеется определенная аналогия с обычными электронными кристаллами. Кристалл — это закономерное расположение атомов или молекул, образующих трёхмерную периодическую сетку — кристаллическую решётку. Фотонный кристалл является его оптическим аналогом, в котором роль атомов или молекул выполняют макроскопические среды с различными диэлектрическими проницаемостями, а роль периодического потенциала играет периодическая диэлектрическая функция (или, что эквивалентно, периодический показатель преломления). На рис. 1 показаны схематические картинки фотонных кристаллов с постепенно возрастающей сложностью, начиная с простейшего случая одномерных кристаллов, и переходя к более сложным, двух- и трехмерным системам (рис. 1).

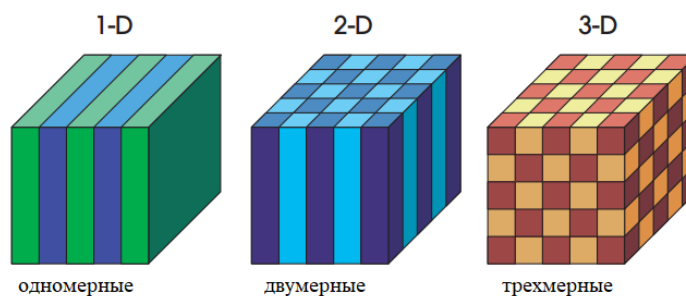


Рис. 1. Схематическое представление одномерного, двумерного и трехмерного ФК, образованного двумя разными материалами с различными диэлектрическими константами.

Отметим, что термин «кристаллы» всего лишь формально применим к этим материалам, поскольку период их структурных элементов существенно превышает атомный размер и соизмерим с длинами волн электромагнитного излучения, видимого или инфракрасного диапазонов спектра. Тем не менее, использование понятия «фотонные кристаллы» является исторически сложившимся, и в настоящее время общепринято в силу многочисленных аналогий между фотонными и «обычными» электронными кристаллами. Другим широко используемым оптическим устройством с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости является многослойное диэлектрическое зеркало, состоящее из чередующихся слоев материала с различными диэлектрическими постоянными. Свет соответствующей длины волны, падая на такой слоистый материал, полностью отражается.

Причина в том, что световая волна частично отражается на границе раздела слоев. Если расстояние между слоями изменяется периодически, множественные отражения падающей волны, интерферируя друг с другом, могут сложиться со взаимным усилением. Это хорошо известное явление было впервые объяснено Лордом Рэлеем в 1887 году. Оно лежит в основе многих устройств, включая диэлектрические зеркала, диэлектрические фильтры Фабри-Перо, лазеры с распределённой обратной связью и ФК. ФК имеет полную фотонную запрещенную зону (ФЗЗ) в том случае если, запрещено распространение электромагнитных волн некоторого диапазона частот любой поляризации, движущихся в любом направлении и от любого источника. Обычно, для создания полной ФЗЗ диэлектрическая решетка должна обладать периодичностью по трем осям (X, Y, Z), образуя трехмерный ФК (3D ФК). Однако есть и исключения. Небольшое количество беспорядка в периодической среде не разрушит запрещенную зону [1, 2], и даже сильно неупорядоченная среда может предотвратить распространение электромагнитных волн полезным способом через механизм локализации Андерсона [3].

Другими словами, полная фотонная запрещенная зона — это диапазон частот $\omega(k)$ в обратном пространстве волновых векторов k фотонного кристалла, в котором запрещено распространение света определённой энергии (или частоты) по всем направлениям. В данном случае свет, падающий на фотонный кристалл, полностью отражается от него. Разработка методов синтеза ФК и исследование их оптических свойств начались в 1987 г. после появления независимых теоретических работ американского физика Эли Яблоновича и Саджив Джона [4, 5]. Впрочем, некоторые идеи о фотонных кристаллах были высказаны ранее в работах российского ученого В.П. Быкова [6]. Его работы долгое время не привлекали существенного внимания научного сообщества. Быков в своей работе теоретически обосновал спонтанное излучение атомов и молекул, помещенных в периодические структуры (аналог одномерных ФК, рис. 1), фотонная запрещенная зона которых соответствовала длине волны излучаемых фотонов. Первый случай лабораторной реализации трехмерного ФК с полной ФЗЗ был предложен Яблоновичем [4]. Данный кристалл состоял из диэлектрической среды, просверленной вдоль трёх векторов

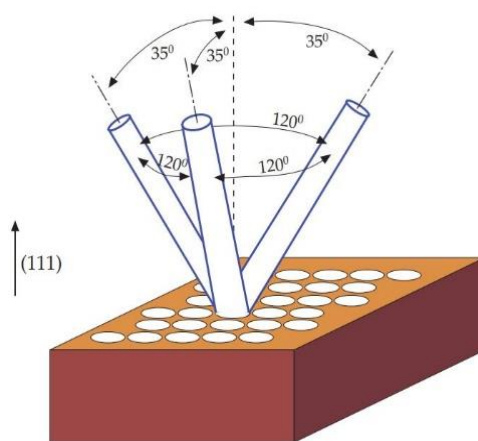
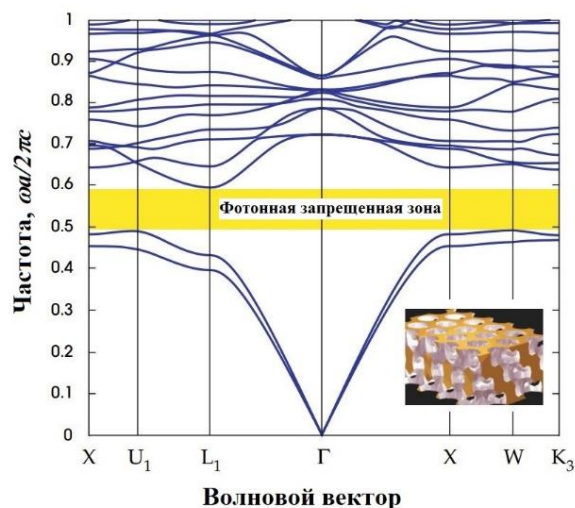


Рис. 2. Метод изготовления Яблоновича: пластина диэлектрика закрывается маской, состоящей из просверленной вдоль трёх векторов треугольного набора отверстий.

гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки, как показано на рис. 2. Его назвали Яблоновитом в честь его первооткрывателя Эли Яблоновича [4]. Яблоновит был впервые изготовлен в сантиметровых масштабах для измерения распространения микроволнового излучения. Просверливание отверстий с радиусом $0,234a$ (где a – постоянная решетки) приводил к образованию структуры с полной фотонной запрещенной зоной 19 %, как показано на рисунке 3. Данная структура, состоящая из

воздушных сфер, похожа на решетку алмаза.

Мы можем представить Яблоновит как две взаимопроникающие «алмазоподобные» решетки, одна из которых представляет собой диэлектрик, а другая – воздух. Пионерская работа [7] положила начало исследованию фотонно-кристаллических свойств опалов. Кроме изучения оптических свойств опаловых ФК авторы осуществили первые попытки



сформировать систему квантовых точек, **Рис. 3.** Фотонная зонная структура для встроенных в поры опала. Было показано, структуры Яблоновита (см. вставку)

что спектральное перекрытие ФЗЗ опала с

электронной запрещенной зоной многих полупроводников типа II-VI, делает систему опал/полупроводник многообещающей средой для экспериментальных исследований связанных с эффектами ФЗЗ, как замедлителя спонтанного излучения [7].

ФК может иметь полную фотонную запрещенную зону, псевдо-запрещенную зону или стоп-зону в зависимости от соотношения показателей преломления периодических слоев его образующих и структуры составных частей. Псевдо-запрещенная зона характеризуется тем, что условие невозможности входа/выхода электромагнитных волн определенного спектрального диапазона нарушается вдоль некоторого направления (или нескольких направлений), т.е. вдоль этого направления (направлений) происходит «схлопывание» полной запрещенной зоны. Как пример, мы можем рассмотреть фотонную зонную структуру трехмерного ФК на основе полых сферических частиц Si, упакованную в ГЦК решетку [8] (см. на рис. 4). Из рис. 4а видно, что полная ФЗЗ наблюдается при $\omega a/2\pi c \approx 0,83$; где a – параметр кубической решетки ФК. Под термином стоп-зоны понимается диапазон длин волн, в котором запрещено распространение света в каком-либо определенном кристаллографическом направлении. Таким образом, в направлении $\Gamma \rightarrow L$ (точка зоны Бриллюэна) можно указать стоп-зону при

$0,45 < \omega a / 2\pi c < 0,54$ (рис. 4а). Трехмерные ФК могут иметь полную запрещенную зону, псевдо-запрещенную зону и всегда имеют стоп-зоны. А двумерные и одномерные ФК характеризуются только наличием стоп-зон.

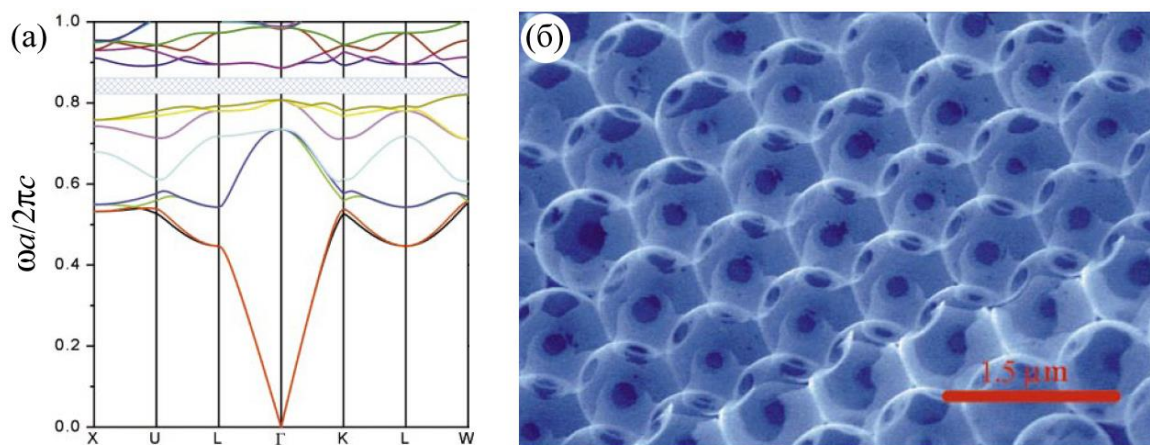


Рис. 4. (а) Зонная структура для трехмерного ФК, образованного полыми кремниевыми сферическими пустотами, упакованными в ГЦК решетку. (б) Электронно-микроскопическое изображение соответствующего трехмерного ФК [8]

2.2. Основные методы синтеза фотонных кристаллов

Как правило, ФК могут быть изготовлены с помощью двух подходов: «сверху вниз» и «снизу вверх». Первый подход («сверху вниз») включает в себя литографические методы, в том числе голографическую литографию [9], электронно-лучевую [10] и мягкую литографию [11]. Другой подход – («снизу-вверх») включает в себя самосборку коллоидных частиц и получение на их основе производных, иногда более сложных структур, с помощью таких методов как: темплатный метод синтеза инвертированных опалов [12], осаждение многослойных структур [13] и золь-гель технология [14]. Методы каждой группы обладают как преимуществами, так и недостатками. Второй подход относительно первого является более дешевым и малотрудоемким. Также с его помощью можно получать ФК в больших масштабах. Далее мы рассмотрим несколько примеров создания ФК.

2.2.1. Синтез монодисперсных коллоидных сферических частиц

Сферические частицы диоксида кремния (SiO_2) находят все более широкое применение в различных областях техники, включая информационно-коммуникационные технологии, медицину и биологию, а также мониторинг окружающей среды [15, 16]. Монодисперсные коллоидные частицы являются основными блоками для приготовления коллоидных кристаллов. Имеются разнообразные химические подходы для синтеза

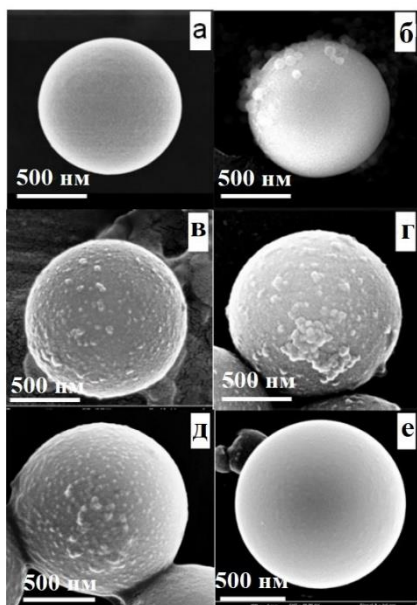


Рис. 5. Микрофотографии частиц SiO_2 в процессе роста от 1 до 1,3 мкм: а) исходная частица, б) 1 мин, в) 5 мин, г) 10 мин, д) 30 мин, е) 60 мин после введения в реакционную систему очередной порции ТЭОС [20]

этих частиц, полученные в процессе их роста. На нем видно, что процесс роста начинается с того, что к исходной частице присоединяются вторичные частицы размером 30-40 нм, причем начальные и конечные частицы имеют гладкую поверхность с шероховатостью порядка размера первичной частицы (5-10 нм) [20]. Это позволяет сделать вывод, что новый слой частиц формируется в два этапа на каждой стадии роста: сначала один или несколько слоев формируются вторичными частицами SiO_2 , которые затем покрываются первичными частицами с образованием гладкой поверхности. Можно предположить, что молекулярный кремнезем также участвует в формировании гладкой поверхности.

Повторение цикла роста может быть достигнуто дискретным добавлением ТЭОС в раствор в процессе многоступенчатого синтеза. Во время гидролиза происходит регулярное снижение концентрации ТЭОС, так что в конце цикла его содержание оказывается недостаточным для образования вторичных частиц. В этот момент в суспензии остаются только первичные частицы и, возможно, молекулярный кремнезем, образующийся на поверхности частиц SiO_2 . На основе анализа литературных данных и собственных исследований, в работе [20] авторы предлагали следующий механизм образования частиц кремнезема многостадийным методом ШФБ (рис. 6). Описанный механизм определяется

монодисперсных коллоидных частиц. Лучшими и наиболее часто используемыми монодисперсными коллоидными частицами являются неорганические частицы диоксида кремния и полимерные частицы из полистирола. Множество синтетических подходов позволяют получать сферические частицы различного размера. К примеру, сферические частицы SiO_2 применяемые для создания резонаторов обычно получают лазерным тепловым плавлением наконечника оптического волокна [17]. Метод может быть использован для изготовления шариков кремнезема диаметром в десятки микрон. Субмикронные и наноразмерные глобулы диоксида кремния синтезируют, как правило, гидролизом тетраэтилортосиликата (ТЭОС) по методу Штобера–Финка–Бона (ШФБ) [18]. Монодисперсные сферические частицы аморфного кремнезема, выращенные золь–гель методом, имеют сложную внутреннюю фрактальную структуру [19]. На рис. 5 показаны РЭМ - изображения

периодичностью многостадийного роста частиц, когда частицы, полученные на предыдущей стадии роста, используются в качестве затравок для следующей стадии.

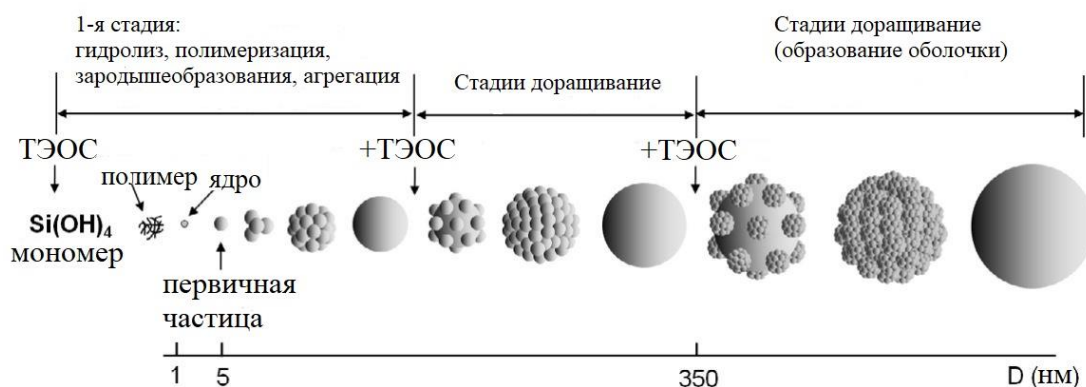


Рис. 6. Диаграмма роста частиц при многостадийном методе гидролиза ТЭОС в водно-спиртово-аммиачной среде [20]

Введение тетраэтоксисилана в реакционную среду и последующие реакции гидролиза и конденсации ТЭОС приводят к образованию мономеров кремниевой кислоты. Полимеризация мономеров происходит при превышении концентрации Si(OH)_4 в растворе 0,02–0,03% (в зависимости от pH среды). В результате данного процесса образующиеся низкомолекулярные полимеры переходят в высокомолекулярные, которые при последующей конденсации и образовании дополнительных силоксановых связей разрушаются [21] с образованием ядер будущих частиц размером 1-2 нм (рис. 6). Плотность этих частиц соответствует плотности молекулярно-связанного аморфного кремнезема (2.22 г/см^3). Затем ядра увеличиваются в размерах за счет связывания мономера и полимера кремнезема с их поверхностью (по росту Ламера) до тех пор, пока их диаметр не достигнет критического значения 5-7 нм (первичные частицы), после чего они начинают агрегировать с образованием растущей частицы SiO_2 (агрегация). Процесс образования первичных частиц продолжается непрерывно пока концентрация кремнезема превышает величину пресыщения для зарождения SiO_2 . Однако концентрация ТЭОС и промежуточных продуктов гидролиза уменьшается. В результате, на конечных стадиях гидролиза уменьшается количество первичных частиц, образующихся в единицу времени. Также к растущей частице начинают присоединяться гидролизованные мономеры и димеры оксида кремния (гидролизованные частицы).

Таким образом, цикл роста заканчивается образованием гладкой поверхности на растущих частицах, благодаря плотному слою оксида кремния. После добавления новой порции ТЭОСа, частицы продолжают расти по механизму, описанному выше. Все процессы роста повторяются. Число первичных слоев частиц оканчивается толстым слоем диоксида

кремния и равно числу стадий роста. После достижения частицей критического диаметра в 350 – 370 нм, ее рост прекращается. По мере того, как частицы достигают своего критического диаметра, они генерируют двойной электрический слой с достаточным потенциалом для противодействия проникновению первичных частиц из реакционной среды на растущую поверхность. С этого момента первичным частицам термодинамически более выгодно объединяться во вторичные частицы, чем присоединяться к поверхности растущих частиц. Достигая 30-40 нм в диаметре, вторичные частицы становятся способными преодолеть энергетический барьер и присоединяться к растущей частице диоксида кремния, что инициирует образование растущей оболочки части. Ее плотность меньше плотности "ядра" диаметром 350-370 нм за счет дополнительной системы пор между вторичными частицами. Однако на заключительных стадиях гидролиза ТЭОС количество вновь образующихся вторичных частиц уменьшается на каждой следующей стадии роста в результате уменьшения концентрации первичных частиц. Остаточные продукты гидролиза ТЭОС и не агрегированные первичные частицы завершают формирование поверхности растущей частицы, преодолевая ее энергетический барьер.

В результате, по завершении цикла роста частицы диоксида кремния приобретают правильную сферическую форму и "гладкую" поверхность благодаря плотному поверхностному слою кремнезема [20]. Таким образом, синтезировать сферические частицы кремнезема с заданным размером является несложной задачей для этого метода (многоступенчатый метод ШФБ). Однако одноступенчатый синтез частиц SiO_2 с заданным размером по методу Штобера представляет собой большие трудности; плохо воспроизводится при одноступенчатом методе также и дисперсия частиц. Заметим, что, согласно методу вертикального осаждения для самосборки коллоидных кристаллов (подробно рассмотрен в разделе 2.2.3) стандартное отклонение диаметров частиц должно быть меньше 8%.

Другой распространенный тип коллоидных частиц, которые широко используются для синтеза фотонных кристаллов – это сферические частицы из полистирола. На данный момент существует много методов синтеза полистирольных частиц разного размера. Одна из работ, где были оптимизированы все необходимые параметры синтеза микросфер при гетерофазной безэмульгаторной полимеризации стирола, подробно описана в статье [22]. Авторами были получены моодисперсные частицы полистирола с идеальной сферичностью и диаметром от 200 до 400 нм. Диаметр частиц контролировали путем изменения концентрации стирола, персульфата калия, а также времени полимеризации. Упорядочение частиц в структуру фотонного кристалла производили под действием силы тяжести; роль подложки играли полиэфирные ткани. Рассмотрим более подробно данную

работу. Как мы знаем, концентрация мономера является важным фактором для безэмульгаторной полимеризации, поэтому в работе [22] было исследовано влияние концентрации стирола на размер и дисперсию полученных полистирольных частиц. Результаты их исследования приведены на рис. 7. Диаметры сферических частиц увеличивались с увеличением концентрации стирола (от 20 до 30 г/л), как показано на рис. 7а.

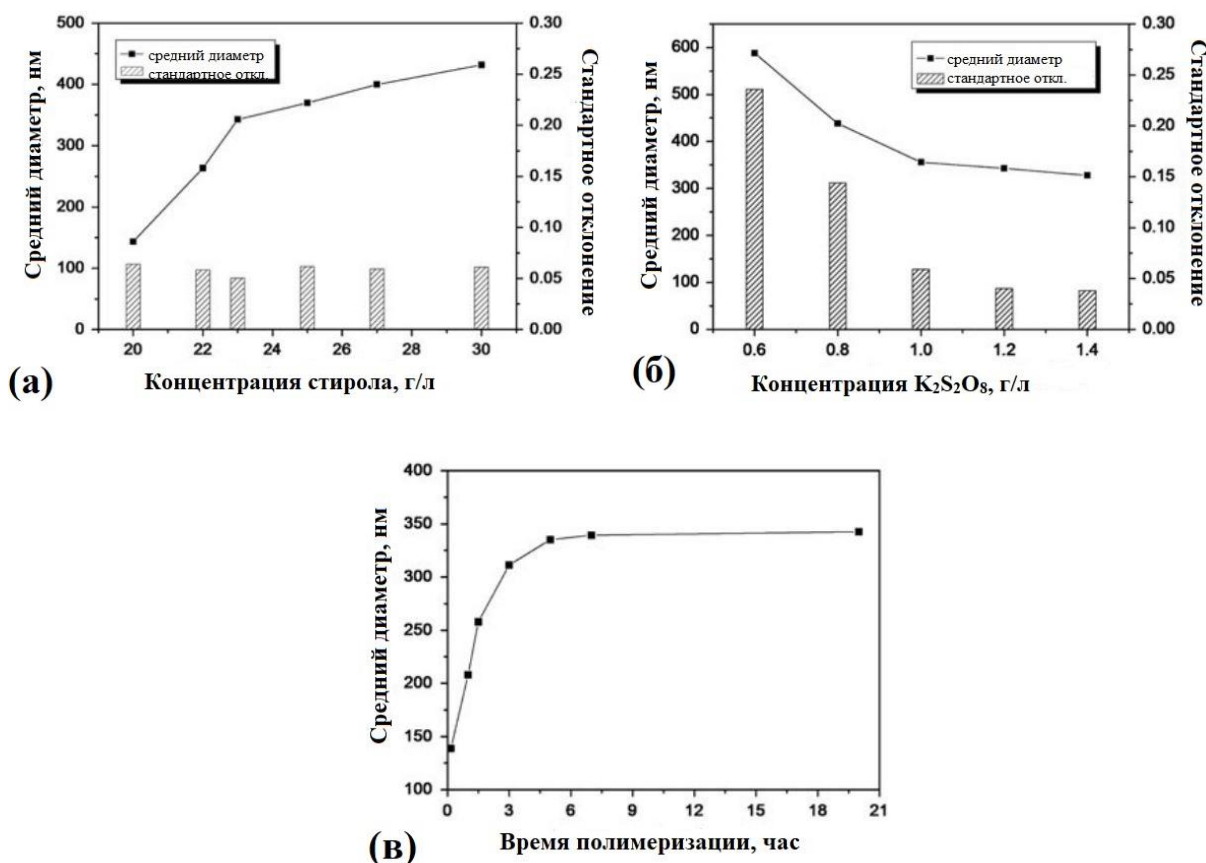


Рис. 7. Изменение диаметра частиц при изменении: (а) концентрации стирола от 20 до 30 г/л при $C(K_2S_2O_8) = 1.2$ г/л и $t_{\text{полимеризации}} = 20$ часов; (б) концентрации $K_2S_2O_8$ от 0.6 до 1.4 г/л при $C(\text{стирола}) = 23$ г/л и $t_{\text{полимеризации}} = 20$ часов; (в) времени полимеризации от 0.16 до 20 часов при $C(\text{стирола}) = 23$ г/л, $C(K_2S_2O_8) = 1.2$ г/л и при $T = 70$ °C [22]

По мнению авторов, количество свободных радикалов и исходных частиц при полимеризации в основном контролируется концентрацией персульфата калия. Когда больше мономеров стирола присутствовало при фиксированной концентрации $K_2S_2O_8$, полученный полистирол имел более высокую молекулярную массу, что приводило к большему размеру частиц [23]. Плотность зарядов сульфатной группы (SO_4^{4-}) на единицу массы частиц уменьшается по мере увеличения их массы, что происходит при увеличении концентрации стирола и фиксированной концентрации инициатора. В результате частицы

становятся неустойчивыми в эмульсионной системе. На рис. 7б показано, что при увеличении концентрации инициатора от 0.6 до 1.4 г/л наблюдается уменьшение диаметра частиц и величины стандартного отклонения. Значения стандартного отклонения были > 0.08 при концентрации инициатора 0.6 и 0.8 г/л и < 0.05 при увеличении концентрации инициатора от 1.2 до 1.4 г/л [22]. Это случилось, главным образом, из-за слишком малого количества свободных радикалов на стадии нуклеации при концентрации инициатора 0.6 и 0.8 г/л, что привело к малому количеству исходных частиц, и, следовательно, к большим размерам конечных микросфер, как и упоминалось выше. Кроме того, эти частицы обладали низкой плотностью заряда сульфатных групп, и потому были нестабильны в эмульсионной среде и имели тенденцию к случайному слиянию, что приводило к неравномерным диаметрам микросфер и большому значению стандартного отклонения. Очевидно, что при увеличении концентрации инициатора наблюдается увеличение количества исходных частиц и плотности заряда сульфатных группы на частицу. Более высокая плотность заряда может предотвратить коалесценцию частиц. Следовательно, если зафиксировать концентрацию мономера, можно уменьшить его поглощение каждой частицей. Это приведет к уменьшению размера частиц. Из рис. 7в видно, что для большего количества мономера с ростом времени полимеризации диаметр частиц увеличивается, а затем, через семь часов, перестает изменяться из-за расхода мономера. Диаметр частиц медленно увеличивается со временем полимеризации, также происходит улучшение их сферичности, что указывает на положительный эффект продолжительной полимеризации на сферичность [22].

Монодисперсные полимерные коллоиды, такие как полистирол и полиметилметакрилат (ПММА), были получены в больших количествах с использованием ряда подходов, таких как: гетерофазная безэмульгаторная полимеризация [24] и эмульсионная полимеризация [25], полимеризация в дисперсии, полимеризация затравки, полимеризация набухания и суспензионная полимеризация [26]. Например, Чен и Чэнь синтезировали монодисперсные сферические частицы полистирола размером 1.1-5.2 мкм путем дисперсионной полимеризации в смеси этанол/изопропанол [27]. Чоу и его коллеги синтезировали монодисперсные частицы ПММА размером 1.4-2.0 мкм, не содержащие поверхностно-активные вещества в водной среде, обогащенной метанолом, посредством эмульсионной полимеризации [28]. Как сообщается авторами [29], микрофлюидные чипы с сетевой системой УФ фотополимеризации также могут быть использованы для подготовки монодисперсных полимерных коллоидов, в том числе из полипентаэритриттриакрилата и полиэтиленгликоля (ПЭГ) (рис. 8).

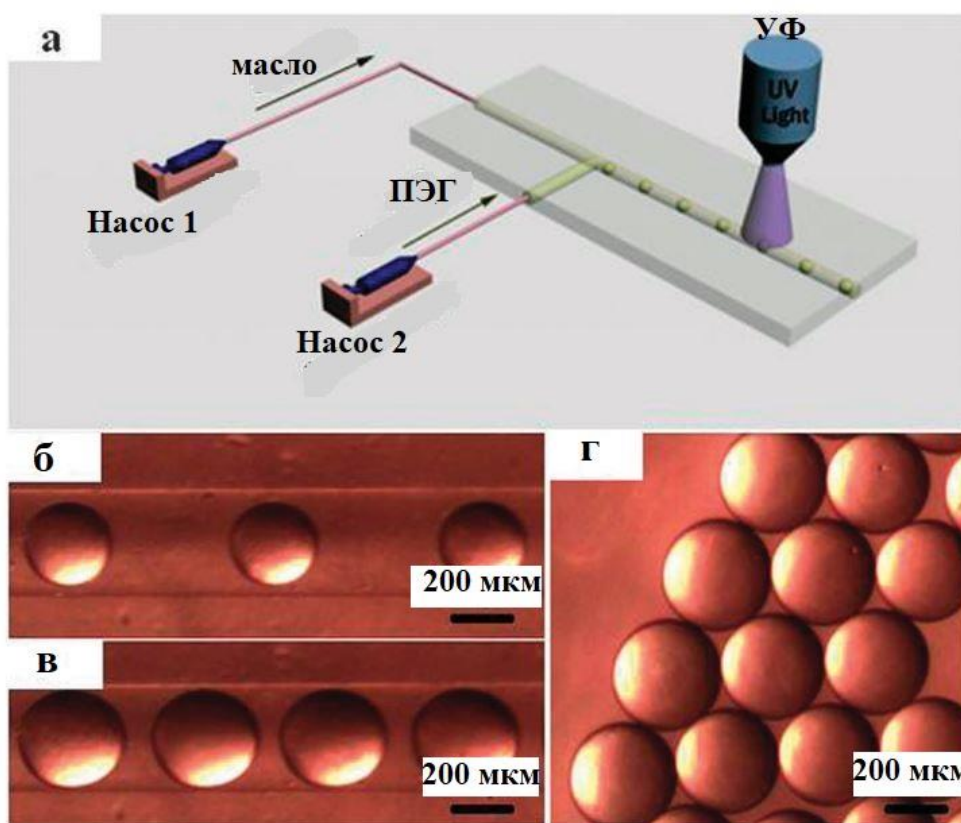


Рис. 8. Синтез монодисперсных сферических частиц на основе ПЭГ микрофлюидным методом: (а) иллюстрация микрофлюидного чипа Т-образного перехода, с сетевой системой УФ фотополимеризации; (б) и (в) гранулы форполимера ПЭГ, образованные в микрофлюидном канале при соотношениях скорости потока форполимер-силиконовое масло 1:5 и 2:5 соответственно; (г) полученные ПЭГ-микросферы после сетевой УФ-фотополимеризации [29]

Танака и др. синтезировали монодисперсные сферические частицы оксида титана размером 380-960 нм гидролизом и конденсацией тетраизопропоксида титана в соразработителе метанол/ацетонитрил [30]. Ченгом и его коллегами были синтезированы монодисперсные коллоидные частицы оксида цинка гидролизом дигидрата ацетата цинка в диэтиленгликоле [31]. Сию и его соавторы получили монодисперсные сферические частицы палладия разложением ацетата палладия в смесевом растворе диметилсульфоксида и этанола [32]. Стандартное отклонение (степень монодисперности) во всех работах варьируется от 2 до 10 %.

2.2.2. Функционализация сферических частиц

Сферические частицы, покрытые нанокристаллическими металлами, находят применение в катализе [33], в усилении комбинационного рассеяния [34], в передовых

методах биологии [35]. Наиболее часто используемым материалом ядра является аморфный кремнезем, хотя оксид железа подходит, когда требуется магнитная сепарация. Металлическая оболочка обычно представляет собой золото [36], но также сообщалось об украшениях из серебра [37], палладия [38] и кобальта [39]. Диэлектрические ядра [40], покрытые сплошной оболочкой из нанокристаллов золота, демонстрируют оптический резонанс, который при настройке на ближний инфракрасный диапазон усиливает молекулярный контраст для конфокальной микроскопии отражения и оптической когерентной микроскопии биоматериалов [41]. Их потенциал в качестве контрастных агентов в световой микроскопии хорошо оценен, но на практике оптическая когерентность ограничена, поскольку поглощение плазмонов (≈ 550 нм) меньше оптимального (700-1300 нм) для медицинской визуализации в ближнем инфракрасном диапазоне. В принципе, это ограничение можно преодолеть, используя конструкции ядро-оболочка, в которых прочное диэлектрическое ядро покрыто небольшими кристаллами золота (диаметром 10-30 нм) для создания плазмонных резонансов с красным смещением. В работе [42] разработан метод синтеза композитных сферических частиц на основе SiO_2/Au и детально изучены их свойства. Все необходимые условия синтеза были проварьированы, а на их основе были сделаны надежные выводы. В качестве исходных реагентов были использованы: модифицированный кремнезем ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), $\text{SiO}_2\text{-Au}$ (происходит зарождение/нуклеация наночастиц $\text{Au}(\text{OH})_3$ на поверхности SiO_2), К-золото (смесь K_2CO_3 и HAuCl_4), а в качестве восстановителя был взят NBH_4 . Золото непрерывно восстанавливалось из HAuCl_4 путем дальнейшего добавления К-золота ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$), а наночастицы $\text{Au}(\text{OH})_3$ постепенно увеличивались в размерах, пока в конечном итоге не сливались в единую золотую оболочку вокруг ядра SiO_2 [43]. Путем варьирования объемного соотношения К-золота к затравке $\text{SiO}_2 - \text{Au}$ (10 : 1, 20 : 1, 40 : 1, 80 : 1, 160 : 1, 200 : 1 и 300 : 1) при фиксированном концентрации восстановителя, были получены различные морфологии кластеров золота на поверхности кремнезема, как показано на рис. 9а (iii–ix), соответственно. На рис. 9а (i) показаны ПЭМ и РЭМ изображения ядра кремнезема, модифицированного аминогруппой диаметром 100 нм. При следующих условиях синтеза: $\text{pH} = 6.85$, 70°C , 1 ч на поверхности модифицированного кремнезема наблюдалось однородное распределение наночастиц золота размером 1.5 – 4 нм, как показано на рис. 9а (ii). Поскольку соотношение К-золота к затравке было увеличено с 10:1 до 300:1, то кластеризация золота постепенно росла, пока оно, в конце концов, не слилось в единую оболочку. При соотношении 80:1 кластеры золота выросли до среднего размера около 40 нм и начали сливаться вместе. Толстый слой золотой оболочки со множеством мелких канавок 1 – 4 нм был сформирован вокруг ядра кремнезема при соотношении 200:1.

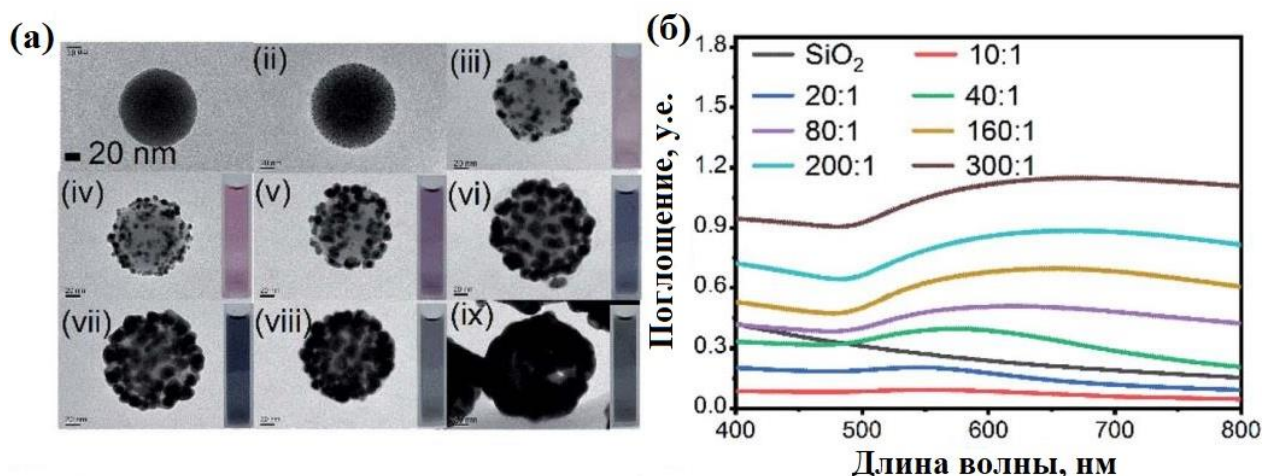


Рис. 9. Рост золотых наночастиц на поверхности SiO₂-Au (ii) для формирования полного слоя золотой оболочки при соотношением К-золото:SiO₂-Au (iii – ix) 10:1, 20:1, 40:1, 80:1, 160:1, 200:1, 300:1 с использованием (i) ядра диоксида кремния размером 100 нм. Все масштабные линейки – 20 нм; (б) Спектр поглощения соответствующих растворов [42]

При более высоком соотношении 300:1 толщина сплошной оболочки составила 40 нм. Вставки на рис. 9а (iii–ix) показывают цвета различных растворов SiO₂@Au, которые, в основном, зависят от морфологии золотых нанокластеров наночастиц SiO₂@Au. Спектры поглощения коллоидных растворов SiO₂@Au с различной морфологией кластеров золота показаны на рис. 9б. По мере постепенного роста кластеров золота до образования сплошной оболочки пик оптического поглощения сдвигался от 544 нм до 676 нм, а интенсивность поглощения увеличивалась от 0.093 до 1.148. Таким образом, авторами были проварьированы все необходимые параметры синтеза и получены различные морфологии кластеров золота на поверхности SiO₂ [42]. Данную работу можно использовать в качестве шаблона при синтезе композитных сферических частиц на основе SiO₂@Au. На данный момент существует множество аналогичных работ, направленных на получение наночастиц SiO₂@Au. Однако работы по изготовлению фотонных кристаллов на основе данных частиц все еще отсутствуют. Изготовление ФК на основе композитных частиц представляет собой новое и интересное направление.

2.2.3. Самосборка коллоидных частиц

Коллоидные сферические частицы способны к самоорганизации в двумерные и трехмерные ФК. Двумерные коллоидные кристаллы обычно изготавливают по методу самосборки на границе раздела воздух–жидкость, методами осаждения с выпариванием и по методу электрофоретического осаждения, в то время как трехмерные ФК часто

синтезируют по методу седиментации, вытягивания под наклоном, а также путем заполнения щелей суспензией частиц [44, 45] (см. рис. 10). В первом способе на границе раздела воздух–жидкость формируется двумерный массив коллоидных частиц, который может быть перенесен на поверхность твердой подложки (рис. 10а).

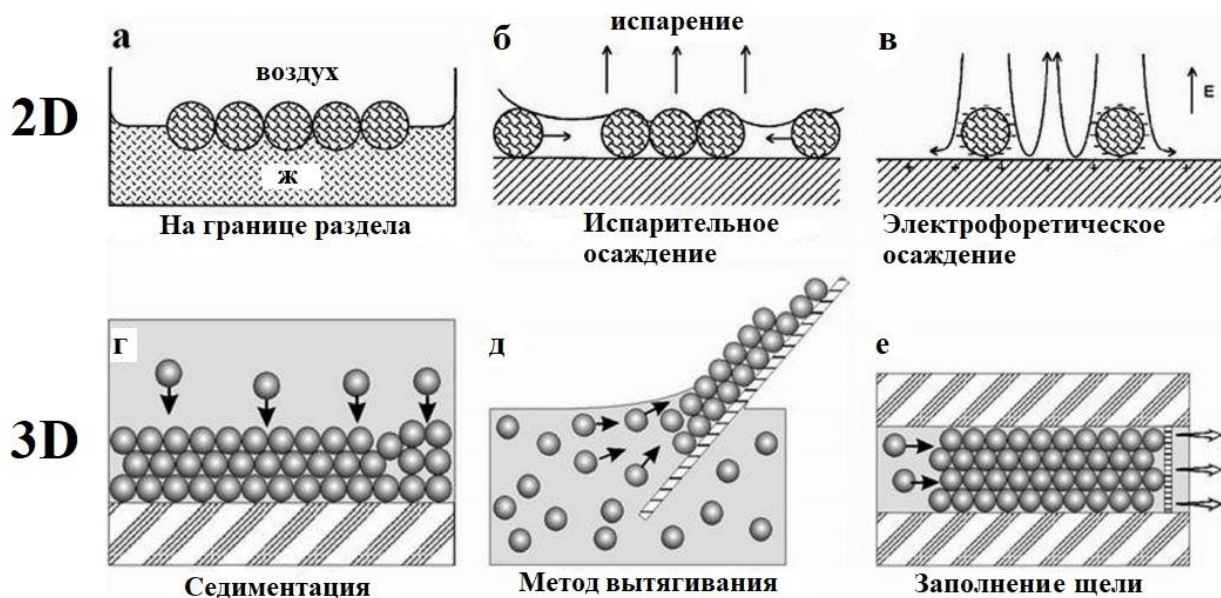


Рис. 10. Схематическое изображение типовых методов самосборки 2D и 3D ФК; 2D коллоидные кристаллы: (а) Самосборка на границе раздела воздух–жидкость; (б) осаждение путем выпаривания; (в) электрофоретическое осаждение [44]; 3D коллоидные кристаллы: (г) седиментация; (д) вытягивание наклонной подложки; (е) заполнение щели [45]

Поверхность коллоидных частиц должна быть модифицирована таким образом, чтобы после распределения частиц на границе раздела жидкость–воздух, они были лишь частично погружены в жидкость. Именно сильное притяжение между коллоидными сферами приводят к спонтанному образованию двумерного агрегата на границе раздела (например, кулоновское притяжение диполей, индуцированных асимметричной границей раздела). Как правило, морфология агрегата имеет фрактальные характеристики; но она также может быть изменена путем варьирования ряда параметров, таких как размер, концентрация коллоидного раствора, гидрофобность или плотность заряда поверхности коллоидов, а также электролитические свойства растворителя.

Следующий метод был в значительной степени исследован Нагаемой и его коллегами [46, 47]. В данном методе, благодаря силе поверхностного натяжения, коллоидные частицы организуются в гексагональную двумерную матрицу внутри тонкой пленки жидкости на плоской подложке. В типичном эксперименте жидкая дисперсия коллоидных частиц

наносится на поверхность твердой подложки. Когда растворитель медленно испаряется в контролируемых условиях, коллоидные частицы самоорганизуются в плотно упакованную гексагональную матрицу (рис. 10б). Третий метод обычно называют электрофоретическим осаждением [47]. В этом подходе (рис. 10в) жидкая дисперсия коллоидных сфер заключена между двумя параллельными твердыми электродами, покрытыми оксидом индия и олова (ИТО). В присутствии достаточно сильной напряженности электрического поля (50-100 В/см) коллоидные частицы, случайно нанесенные на анод, будут двигаться навстречу друг другу, образуя стабильную двумерную гексагональную матрицу в плоскости анода. Весь процесс может быть модулирован путем изменения амплитуды прикладываемого электрического поля. Было высказано предположение, что дальнедействующее притяжение между коллоидными сферами вызвано электродинамическими потоками, возникающими за счет искажений внешнего электрического поля при прохождении ионного тока через раствор.

Самым простым подходом к формированию трехмерных ФК из коллоидных частиц является осаждение под действием гравитационного поля (рис. 10г). Этот метод только выглядит простым, на самом деле, он включает в себя сильную взаимосвязь нескольких сложных процессов, таких как: гравитация, поступательная диффузия (или броуновское движение) и кристаллизация (рост пленок). Успех данного метода зависит от контроля нескольких параметров: размера и плотности коллоидных частиц, а также скорости их осаждения. Коллоидные частицы полностью осаждаются на дно контейнера при условии, что их размер и плотность достаточно высоки.

Определенный интерес представляет формирование кристаллических пленок заданной толщины с помощью улучшенного метода седиментации – метода конвективной сборки (рис. 10д). ФК также могут образовываться в тонкой щели между двумя твердыми пластинами при ее заполнении суспензией (рис. 10е).

Другим наиболее распространенным методом синтеза трехмерных ФК опалового типа является метод вертикального осаждения [48]. Впервые данный метод был использован группой Колвина в ходе опускания стеклянной подложки в вертикальном направлении в коллоидную суспензию. При этом наблюдалась спонтанная кристаллизация монодисперсных сферических частиц кремнезема в плотноупакованные массивы. Название метода «вертикального осаждения» произошло от «вертикального» положения подложки при кристаллизации. Перед осаждением частиц стеклянные подложки специально готовятся, чтобы мениск продвигался гладко. Используя данный метод, можно получить высококачественные образцы ФК на основе сферических частиц, имеющие толщину до 50 нм и обладающие яркими структурными цветами (рис. 11). На рис. 11а показано РЭМ

изображение поверхности одного из ФК, полученных методом вертикального осаждения. Высокая упорядоченность коллоидных частиц подтверждается гексагональными рефлексами Фурье образа (вставка рис. 11а). Упорядочение коллоидных частиц происходит за счет работы капиллярных сил при испарении раствора. На рис. 11б показаны фотографии ФК, полученных из коллоидных частиц разного размера. Различные цвета, а также отражение ФК связано с дифракцией света на периодической структуре с разным межплоскостным расстоянием (что в свою очередь связано с диаметрами коллоидных частиц).

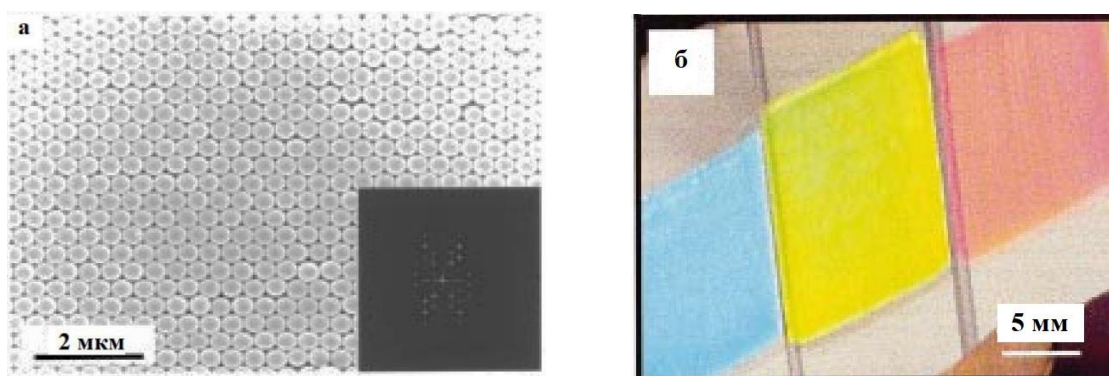


Рис. 11. (а) РЭМ изображение поверхности одного из образцов, полученных методом вертикального осаждения; (б) Фотографии трех образцов изготовленных из сферических частиц разного диаметра [48]

Поверхность образцов получается ровной (шероховатость на уровне радиуса частиц), а следовательно, пригодной для оптической характеристики образцов. Спектры пропускания образцов в видимой и в ближней инфракрасной области при нормальном падении света показывали отчетливые пики, обусловленные дифракцией света на коллоидных слоях. Основные оптические характеристики пленок, полученных методом вертикального осаждения, аналогичны оптическим характеристикам более толстых поликристаллических структур, полученных методом седиментации на дно стакана. Колвином и его коллегами впервые были проведены систематические исследования, включая контроль количества коллоидных слоев при варьировании концентрации суспензии, что в свою очередь позволило изучить влияние толщины образцов на их оптические свойства [48].

Интерес к изучению движения мениска при испарении коллоидного раствора возник в 1997 году после публикации работы Р. Дигана и др. в журнале Nature. Эта работа была посвящена исследованию причины возникновения кольцевого осадка по периметру капли,

находящейся на горизонтальной подложке (эффект «coffee ring») [49]. Она остаётся актуальной до сих пор.

После работы Колвина и Дигана уже произошел бурный прогресс в исследовании движения мениска при испарении раствора, которое влечет за собой ряд прикладных аспектов. Теh и его коллеги [50] одними из первых провели фундаментальную работу по изучению динамики роста пленок опалового типа при вертикальном осаждении. Трехмерные коллоидные кристаллы, полученные из водной суспензии путем осаждения на вертикальную подложку, часто обнаруживают чередующиеся полосы более и менее толстых участков. Для исследования влияния концентрации коллоидных частиц полистирола на конечные свойства пленки авторами были использованы следующие концентрационные значения: 2.96, 0.59, 0.30, 0.15, и 0.10 об. %. Пленки, полученные при определенных концентрациях коллоидного раствора, обладали полосчатой структурой, т.е. были разделены на множество полос с промежутками между ними (рис. 12). Для объяснения подобной картины роста пленки по направлению отступления мениска, авторами была изготовлена другая пленка путем нагревания разбавленного коллоида. За ней были произведены систематические наблюдения.

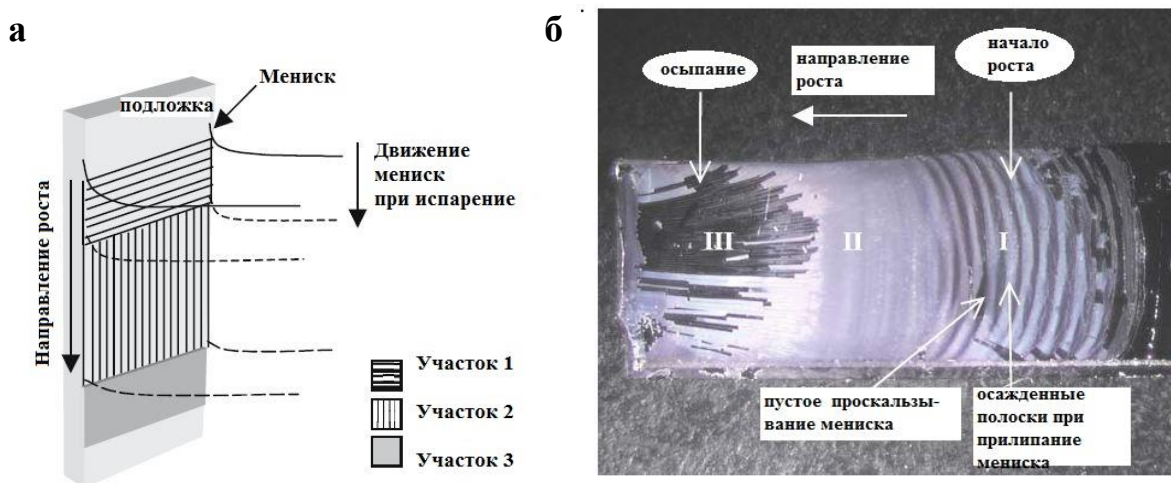


Рис. 12. (а) Схема типичной коллоидной пленки с тремя участками роста. (б) Коллоидная пленка, выращенная при концентрации частиц $C=0.15$ об. %, и 90°C , имеющая осажденные полосы и пустые промежутки между ними [50]

На фотографии пленок можно наблюдать три зоны роста (рис 12а). Рост начинается с образования полос, параллельных границе раздела жидкость-подложка (участок I). Как показано на рис. 12б, пленка в этой области тонкая и сильно волнистая. Далее по направлению роста волнистость пленки прекращается, она становится полупрозрачной и

более однородной по толщине, хотя очень мелкие канавки, идущие параллельно мениску, все же могут быть замечены (участок II). При дальнейшем росте пленка приобретает белый цвет и становится толстой и непрозрачной (участок III). В данной области адгезия к подложке сильно уменьшается, в результате чего пленка отслаивается на прямоугольные кусочки. При использовании более высоких концентраций частиц (например, 2.96 об. % и 0.59 об. %) участок I становится непрерывным; полосы вовсе отсутствуют или видны лишь при большом увеличении.

В работе [50] было дано объяснение роста пленок при вертикальном осаждении путем рассмотрения процесса испарения и сил, действующих на частицы в ходе самосборки (рис. 13).

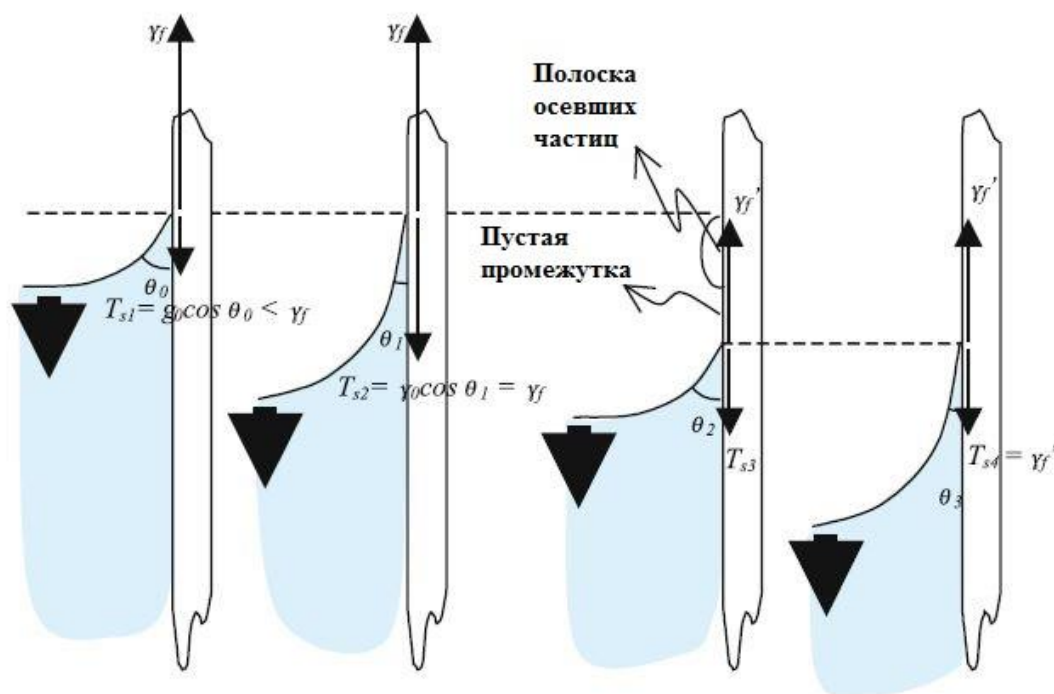


Рис. 13. Схематическая картина одного цикла скачкообразного движения мениска [50]

На начальной стадии роста коллоидный раствор прилипает к подложке и к пленке, образуя вогнутый мениск, причем пленка находится немного выше поверхности жидкости. Косинусная составляющая поверхностного натяжения мениска на контактной линии $T_s = \gamma_0 \cos \theta$ находится в равновесии с силой капиллярного смачивания, исполняющей роль силы трения γf и препятствующей движению мениска [50]. Поскольку поверхностное натяжение раствора (γ_0) уменьшается с увеличением концентрации, а также при добавлении поверхностно-активного вещества (ПАВ), то на начальной стадии роста оно будет максимальным. При деформации мениска возникает зазор между контактной линией и уровнем коллоидной суспензии. По мере того, как раствор испаряется, коллоидные частицы

транспортируется к подложке под действием капиллярных сил, образуя тонкий слой упорядоченных частиц. На этом этапе γ_f превосходит T_s ($T_{s1} < \gamma_f$). По мере испарения раствора и с уменьшением угла смачивания θ T_s увеличивается. Когда T_s становится больше γ_f ($T_{s3} > \gamma_f$), контактная линия (мениск) «скользит» вниз до нового, более низкого уровня. В этой точке T_s снова будет ниже, чем γ_f ($T_{s3} < \gamma_f$). Такое скачкообразное движение мениска [50] повторяется по мере испарения коллоидного раствора, в результате растущая пленка обладает полосчатой структурой. На рис. 13 показана схема одного цикла движения мениска. γ_f должен быть больше T_{s3} , поскольку в результате движения скольжения мениска контактная линия оказывается ниже уровня равновесия мениска. Однако на эту избыточную силу «прилипания» может повлиять и наличие начального тонкого слоя частиц, осевших во время скольжения, данный слой может действовать как источник трения на линии контакта. В то же время, поскольку концентрация коллоидной суспензии увеличивается по мере испарения раствора и одновременного осаждения коллоидных частиц, кривизна мениска будет увеличиваться, другими словами: $\theta_2 > \theta_0$ и $T_{s3} < T_{s1}$. Поскольку увеличение концентрации линейно связано с увеличением толщины пленок [48], толщина пленки будет увеличиваться по мере роста концентрации частиц. Полосчатость пленки уменьшается по мере роста пленок, что свидетельствует о том, что величина $\gamma_{f'} < \gamma_f$. Таким образом, между осевшими островками (полосками) мы будем наблюдать области подложки без коллоидных частиц. Наконец, γ_f будет видоизменено из-за увеличивающейся толщины пленки. По сути, поверхность раздела между коллоидной суспензией и поверхностью подложки будет разрушена осажденным слоем частиц. Расстояние между двумя скачками мениска также будет уменьшаться по мере роста пленки, т. е. рост становится более гладким, так что «скачкообразное» движение мениска прекращается после достижения критической толщины пленки.

Следует отметить, что в более ранних работах колебания толщины опаловых пленок также нередко наблюдались, хотя периодичность при этом, как правило, отсутствовала. В некоторых случаях подобные колебания приводили к разрыву пленки на отдельные полосы с пустыми промежутками между ними [51, 52].

Согласно Ватанабе [53], существует три различных механизма формирования полосчатой структуры при осаждении частиц. Каждый из них реализуется в зависимости от особенностей смачивания подложки. На идеально смачивающихся подложках (контактный угол равен нулю) при быстром осаждении (порядка 1 мкм/с) могут формироваться полосы с хорошей периодичностью, параллельные мениску; с периодом порядка нескольких десятков микрон [53], однако, видимо, из-за высокой скорости осаждения упорядочение коллоидных частиц внутри полос оказывается слабым. Для второго случая слабо

смачивающихся подложек (чей контактный угол отличен от нуля) механизм формирования полос подробно рассмотрен выше. В обоих случаях предполагается, что жидкость стекает с выходящей из нее подложки. Если, наоборот, жидкость натекает на подложку, то в процессе медленного наступления фронта мениска последний может приобрести неплоскую структуру, приводящую к образованию слабо периодичных полос, направленных перпендикулярно к нему.

В работе [54] предлагается аналитическая модель описания динамики роста пленок коллоидных частиц, выращенных методом самосборки при испарении коллоидного раствора. Растущий край массива частиц был представлен авторами как прямая линия, движущаяся со скоростью, определяемой скоростью движения линии контакта между мениском и подложкой. Последняя, в свою очередь, зависит от скорости потока коллоидных частиц в мениске. Авторы выяснили картину роста пленок, выращенных из полистирольных частиц размером около 700 нм при температуре осаждения 35 °С, на дистанции 4 мм вдоль направления роста, (рис. 14). Концентрация полистирольных частиц в коллоидном растворе составила 0.2 об. %.

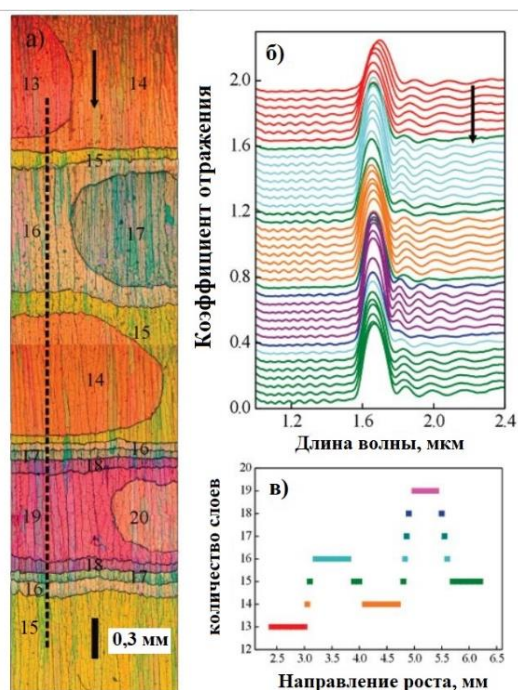


Рис. 14. (а) Фотография поперечного среза полистирольной пленки толщиной в 4 мм, сделанная на оптическом микроскопе. Различные слои выделены разными цветами. Вертикальная стрелка указывает на направление роста пленки. (б) Спектры зеркального отражения квадратных пятен со стороной 0.1 мм, измеренные при нормальном падении света для каждого 0.1 мм толщины пленки вдоль пунктирной линии, нарисованной на рисунке под пунктом (а). Спектры были сдвинуты по вертикали для наглядности. (в) Зависимость количества слоев от направления роста (вдоль пунктирной линии) [54].

На рис. 14а изображен поперечный срез пленок коллоидных кристаллов, осажденных из суспензий полистирольных сфер диаметром 700 нм. Снимки показывают, что на коротких расстояниях происходят резкие колебания толщины, и это помогает установить точный профиль пленок коллоидных кристаллов максимальной площади. Полученные профили толщины используют для получения детальной информации о структуре пленки,

которая может быть получена с помощью локальной спектроскопии, дающей информацию о фотонно-кристаллических свойствах пленки. Интересно, что по мере увеличения количества слоев толщина пленки претерпевает колебательные изменения. Очень похожие колебательные профили были получены вдоль различных линий, параллельных направлению роста. Поведение, описанное на рис. 14в, было подтверждено для пленок, приготовленных на стеклянных подложках в различных условиях, из чего можно сделать вывод, что резкие колебания толщины пленок с переменным периодом и амплитудой наблюдаются на малых расстояниях от подложки от одного образца к другому. По мере уменьшения объемной доли частиц, а также повышения температуры резкие ступенчатые флуктуации наблюдаются чаще, чем колебательные. В работе [54] дано уравнение роста пленок, полученных методом вертикального осаждения. Из данного уравнения можно найти силу трения зависящую от времени и приводящую к быстрым колебаниям толщины пленки. Авторами статьи было доказано, что данное уравнение может быть использовано в целях подгонки различных типов экспериментально наблюдаемых профилей толщины пленок (колебательных и ступенчатых), выращенных в различных условиях. С ростом количества слоев толщина пленок увеличивается линейно (сверху вниз на рис. 14) во всех рассмотренных случаях, причем соответствующие наклоны прямо пропорциональны объемной доле частиц, как ранее сообщалось Брайном и его коллегами [55]. Они впервые показали, что по мере испарения раствора при вертикальном осаждении пленок их толщина увеличивается по линейному закону вдоль направления роста в результате увеличения концентрации коллоидных частиц в мениске.

2.2.4. Синтез микроструктурированных ФК

В последние годы синтез и применение микроструктурированных ФК со структурой прямых и инвертированных опалов привлекали всё большее внимание научного сообщества. Микроструктурированные материалы со структурой ФК обладают высоким потенциалом для использования в широком спектре сенсорных приложений. Для удобства в применении микроструктурированные ФК часто делают из гибких материалов. Например, микроструктурированные гидрогели были использованы для создания микроокружения с целью обеспечения контролируемого роста клеток и манипулирования ими [56]. Кроме того, микроструктурированные опаловые материалы могут дать ряд преимуществ по сравнению с макроскопическими пленками, таких как удобная адресация, высокая пропускная способность анализа, а также возможность мультиплексирования для широкого спектра применений, включая создание белковых темплатов с целью обнаружения ферментов [57, 58] и высокочувствительное измерение влажности [59]. Несмотря на

высокий потенциал, существующие технологии изготовления микрораспыленных гидрогелевых опаловых материалов сталкиваются с ограничениями. В то время как распространенные и типичные методы фотолитографии, требуют дорогого оборудования, сложных и многоступенчатых длительных процедур [57, 59], методы мягкой литографии предлагают более простые пути изготовления микроструктурированных опаловых материалов [60 – 62].

В работе [63] был рассмотрен простой метод полимеризации с выпариванием на основе микростамповки с целью изготовления гидрогелевых пленок на основе поли(этиленгликоль) диакрилата (ПЭГ диакрилата), содержащих микропластинчатые структуры опала из плотноупакованных сферических частиц полистирола (рис. 15).

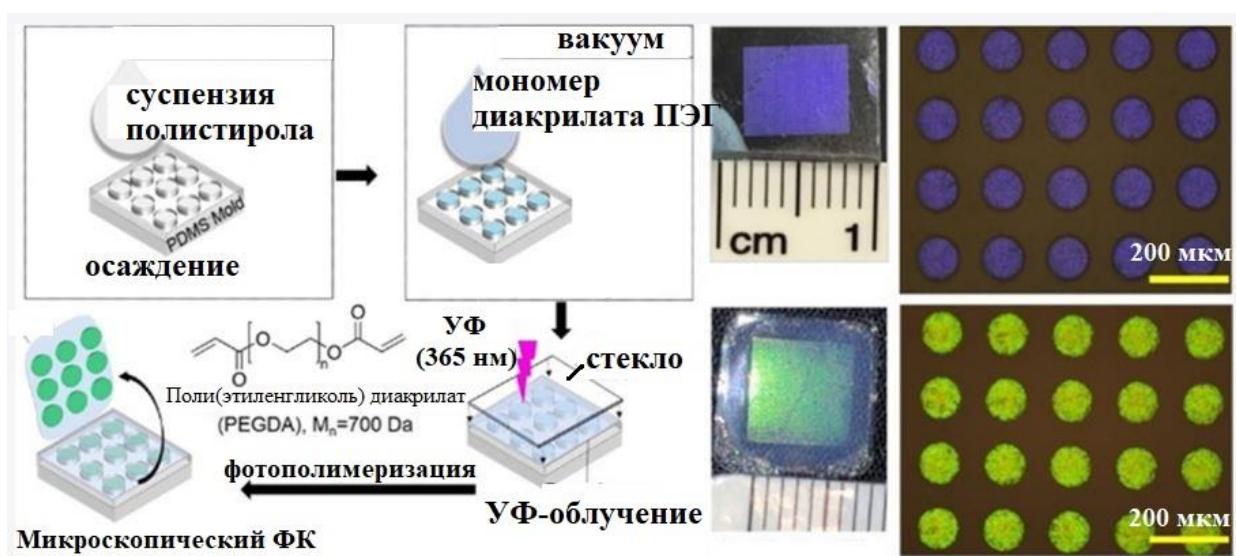


Рис. 15. Принципиальная схема изготовления микроскопических ФК методом испарения-полимеризации. На рисунке также приведены фотографии микроскопических опаловых пленок гидрогелей [63]

В частности, авторам удалось получить равномерные интенсивные опалесцирующие цвета, благодаря испарительному осаждению суспензии полистирольных частиц в узорчатые темплаты. Затем полученные опаловые микроузоры были перенесены на гидрогелевые пленки путем обычной фотополимеризации отверждаемого с помощью УФ-излучения раствора диакрилата ПЭГ. Готовые гидрогелиевые пленки продемонстрировали высокую настраиваемость своих параметров, а также отзывчивость на различные сигналы окружающей среды путем изменения своего цвета. Полученные микрочипы были охарактеризованы с использованием спектроскопических методами исследования в сочетании со сканирующими методами. Надежный и простой характер комплексного подхода к изготовлению оптически активного функционального материала, эффективно

реагирующего на внешние воздействия, был проиллюстрирован результатами электронной микроскопии [63]. Таким образом, авторы предлагают описанный выше новый подход, который может применяться во многих областях, включая мониторинг окружающей среды, диагностику и биосенсорные приложения.

2.2.5. Темплатный метод синтеза инвертированных ФК

Дальний порядок сферических частиц в структуре коллоидных кристаллов обеспечивает ряд уникальных потенциально полезных свойств фотонных кристаллов, таких как оптическая дифракция и фотонные запрещенные зоны, максимальная плотность упаковки и высокое отношение поверхность/объем. В основном, в качестве темплата для синтеза инвертированных ФК используются сферические частицы на основе SiO_2 . Инвертированные опалы кремнезема является синтетическими аналогами природных опалов, хотя в последнее время коллоидные кристаллы на основе полимерных частиц тоже иногда называют «опалами». Тем не менее, материалы, полученные после сушки массивов сферических частиц, обладают повышенной хрупкостью и могут повторно диспергироваться в воде, что является нежелательным процессом.

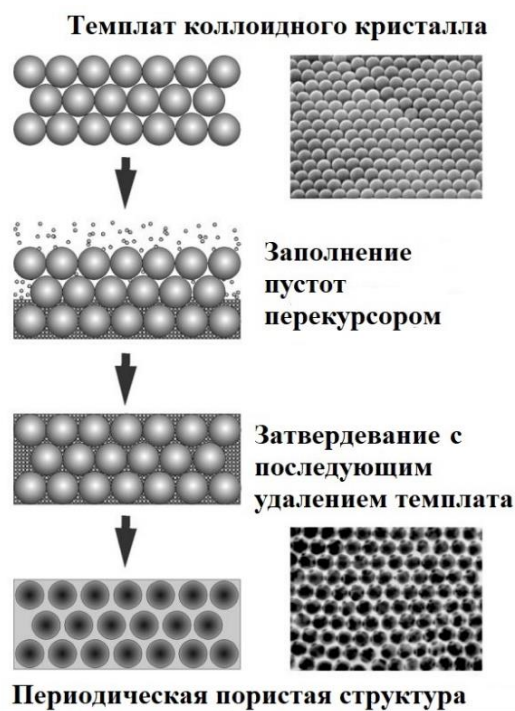


Рис. 16. Схема темплатного синтеза ФК

Данная проблема решается с помощью инвертирования. В следующем подходе, изображенном на рис. 16, упаковка, состоящая из коллоидных сферических частиц, выступает в качестве темплата, пустоты которого заполняются другим материалом с последующим затвердеванием [64, 65]. Очевидно, что сферические частицы, используемые в качестве темплатов для формирования пористых твердых тел, должны смачиваться наносимыми прекурсорами, а также должны быть легко удаляемы в условиях, при которых создаваемая каркасная структура не будет разрушаться [65]. Исходные коллоидные частицы удаляются, оставляя за собой слепок из нового материала с пористыми структурами, которые сохраняют периодичность коллоидного кристалла в большом масштабе. Результирующие пористые структуры часто называют инвертированными опалами. Основным преимуществом темплатного метода синтеза является возможность контроля размера пор и положения ФЗЗ путем варьирования размера

сферических частиц в темплате. Конечный пористый материал имеет упорядоченную структуру в том случае, если таковую имел и исходный темплат. Как уже отмечалось, при получении опаловых ФК относительное стандартное отклонение диаметров коллоидных частиц не должно превышать 8 % [48]. В большинстве случаев, для получения коллоидного кристалла, играющего роль темплата используют сферические частицы из диоксида кремния или полимера (полиметилметакрилат, полистирол и др.). Несмотря на некоторые достоинства монодисперсных полимерных частиц по сравнению с частицами из SiO₂ (сплошность, устойчивость к кислотам и пр.), в большинстве случаев область их применения сильно ограничена, поскольку обычно они удаляются методом термического разложения, который может нарушить периодичность всей пористой структуры. Поскольку появление полной ФЗЗ в энергетическом спектре ФК возможно лишь в случае довольно большого отношения показателей преломления (n_2/n_1) материала сферических частиц и материала промежутков между ними, основные усилия материаловедов долгое время были направлены на синтез ФК на основе рутила (TiO₂), алмаза и прочих материалов, обладающих высокими значениями n , см. табл. 1.

Таблица 1. Материалы с достаточно высокими значениями показателя преломления в видимой области спектра ($n > 2$).

Материал	n_1	n	n_2
TiO ₂ (рутил)	2,616		2,903
TiO ₂ (анатаз)	2,493		2,554
Алмаз		2,417	
SrTiO ₃	2,409		
ZnS (сфалерит)		2,37	
ZrO ₂ (куб.)		2,15	
Ga ₃ Gd ₅ O ₁₂		1,97	
ZnO (цинкит)	2,013		2,029

n_1 и n_2 - для анизотропных материалов, а n - показатель преломления для изотропных материалов

Будучи прозрачным в видимой области спектра, TiO_2 (рутил) характеризуется достаточно высокими значениями показателя преломления вплоть до $n \sim 2.9$. Согласно теоретическим расчетам, полная фотонная запрещенная зона инвертированных ФК должна открываться при значении: $n \geq 2,8$ [66].

2.2.6. Изготовление многослойных структур

При конструировании ФК также нередко применяется так называемый сэндвичевый метод [67]. Например, в работе [68] описано получение сэндвичевого инвертированного опала (СИО) на основе TiO_2 , состоящего из коллоидных сферических частиц разного диаметра с периодическим расположением слоев (рис. 17). Нижний и верхний слой изготовлены путем нанесения полистирольных сферических частиц диаметром 175 ± 5 нм; а средний слой – путем нанесения частиц диаметром 230 ± 5 нм. Нанесение сферических частиц было произведено по методу доктора блейда [69].

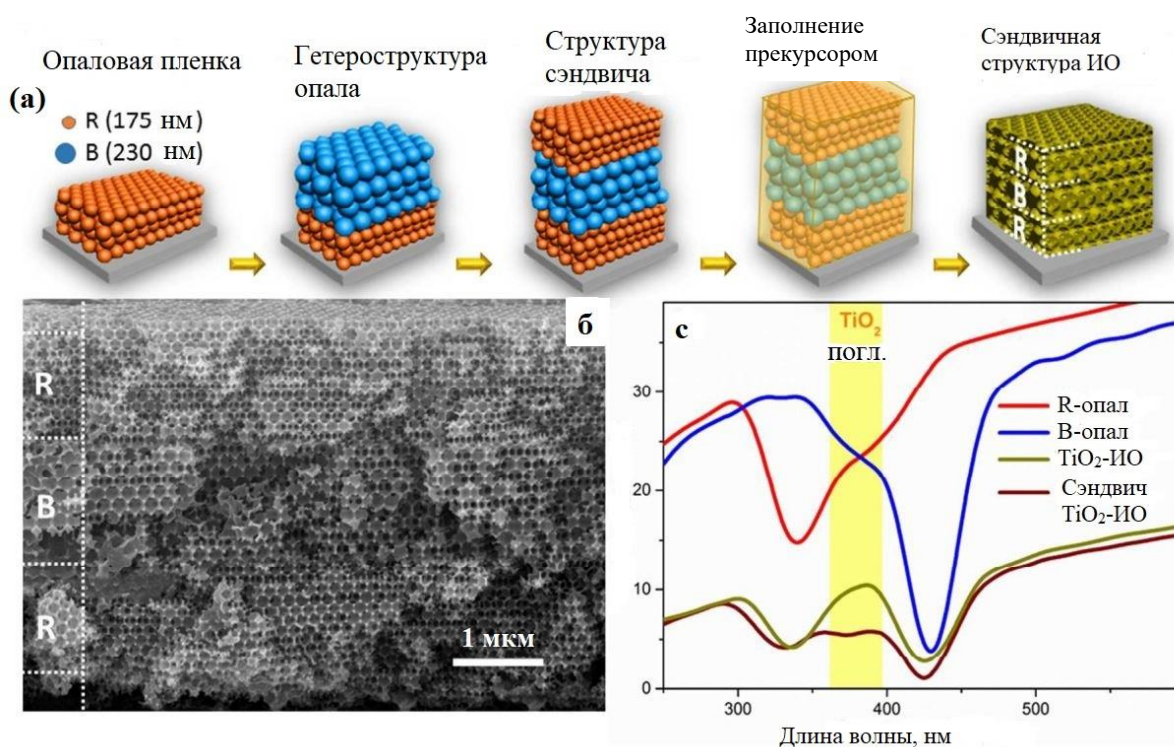


Рис. 17. (а) Схема получения СИО на основе TiO_2 . (б) РЭМ-изображение поперечного скола СИО на основе TiO_2 . (с) Спектр пропускания отдельных слоев опала, а также СИО в воде. Заштрихованная область указывает на электронную полосу поглощения TiO_2 [68]

Перед проведением последующих стадий был приготовлен прекурсор – взвесь диоксида титана в безводном спиртовом растворе. Данный прекурсор был трижды нанесен на опал для заполнения пустот в его структуре. В конце полученные композитных

гетероструктурные пленок прокаливали в течении 4-х часов при температуре 450 °С. В результате, были получены сэндвичевые инвертированные опалы на основе нанокристаллов TiO_2 с чередующей системой пор диаметрами 140 и 180 нм [68]. Такую сэндвич–конфигурацию можно рассматривать как нетрадиционный микрополосный резонатор Фабри-Перо, способный улавливать свет между верхними и нижними слоями ФК. Уменьшение диаметра пор, а также изменение оптических свойств СИО было вызвано высокой температурой термообработки, применяемой для удаления матрицы.

Фотонные стоп-зоны СИО специально настроены так, чтобы не перекрывать полосы электронного поглощения TiO_2 . Таким образом авторы надеются обеспечить циркуляцию замедленных фотонов в среднем слое, а также усилить рассеяние света на границе раздела слоев. Концепция управления фотонами открывает огромные возможности для реализации широкого спектра высокопроизводительных оптоэлектронных и фотохимических устройств. Эти устройства будут подробно рассмотрены в разделе 2.3. Следует отметить, что на сегодняшний день в научном сообществе накопилось множество работ, посвященных синтезу фотонных кристаллов на основе TiO_2 , в которых, тем не менее, отсутствует полная ФЗЗ, что может быть преимущественно связано с недостаточно высоким качеством получаемых образцов (как самого темплата, так и инвертированного опала). По этой причине дальнейшие усилия материаловедов были направлены на получение ФК из материалов, обладающих полезными функциональными свойствами помимо оптических (с обязательно высокими показателями преломления).

2.2.7. Золь-гель метод синтеза инвертированных ФК

Традиционный метод получения инвертированных ФК с помощью золь-гель технологии по своей схеме очень похож на темплатный синтез. Сначала изготавливается темплат из плотноупакованных микросфер (из полимера или SiO_2). Далее темплат пропитывается раствором золя с целью заполнения пустот матрицы другим материалом. Ч. Лиано и его коллегами методами золь-гель химии с использованием электрофоретического осаждения были синтезированы трехмерные инвертированные ФК из диоксида кремния [70]. Схема их метода синтеза приведена на рис. 18. Коллоидные сферические частицы полистирола размером 500 и 1000 нм были получены методом безэмульгаторной полимеризации. Электрофоретическое осаждение сферических частиц полистирола проводилось в вертикальном режиме в двухэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода использовалась стеклянная пластинка, покрытая токопроводящим слоем ИТО (*indium tin oxide*), а в качестве вспомогательного использовалась пластина из нержавеющей стали. Напряженность электрического поля поддерживалась на уровне 8 В/см. Процесс

осаждения длился несколько минут, после чего были получены пленки коллоидного кристалла толщиной 8 мкм. Затем коллоидные кристаллы подвергались мягкому отжигу на воздухе, для того чтобы сферические частицы прикрепились друг к другу и, таким образом, обеспечили большую механическую прочность и структурную стабильность [70].

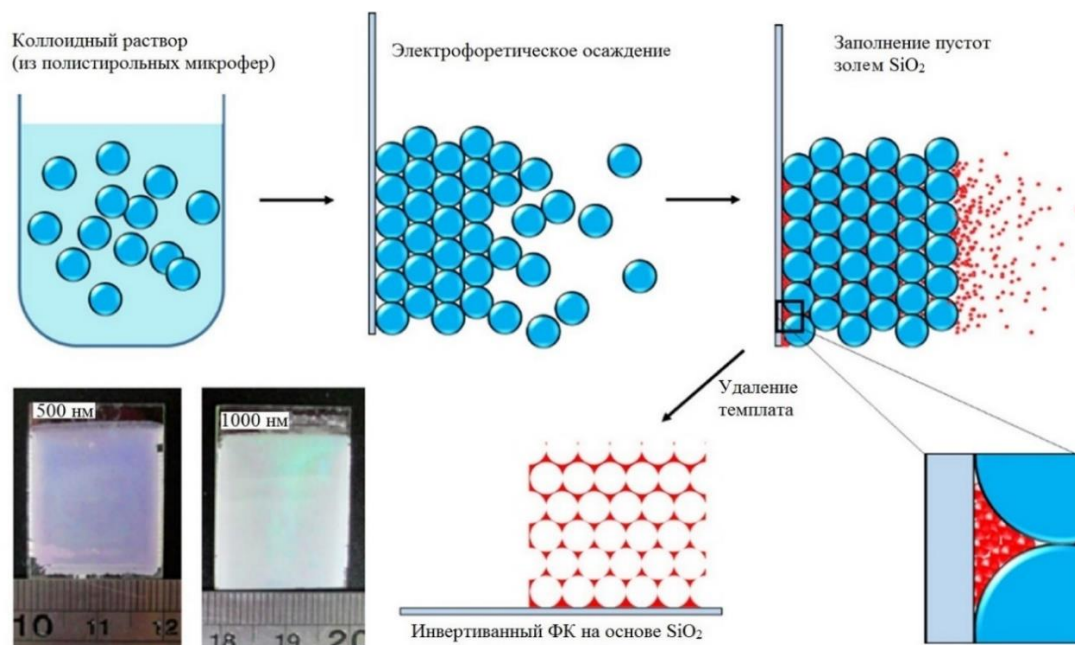


Рис. 18. Комбинированный метод получения инвертированных ФК на основе SiO₂ по золь-гель технологии с использованием электрофореза [70]

Второй этап электрофореза включал в себя электрофоретическое осаждение золь SiO₂ в плотно упакованную структуру полистирола. Поверхностный заряд сферических частиц полистирола и заряд наночастиц SiO₂ в золе контролировался путем измерения дзета-потенциала частиц и рН раствора.

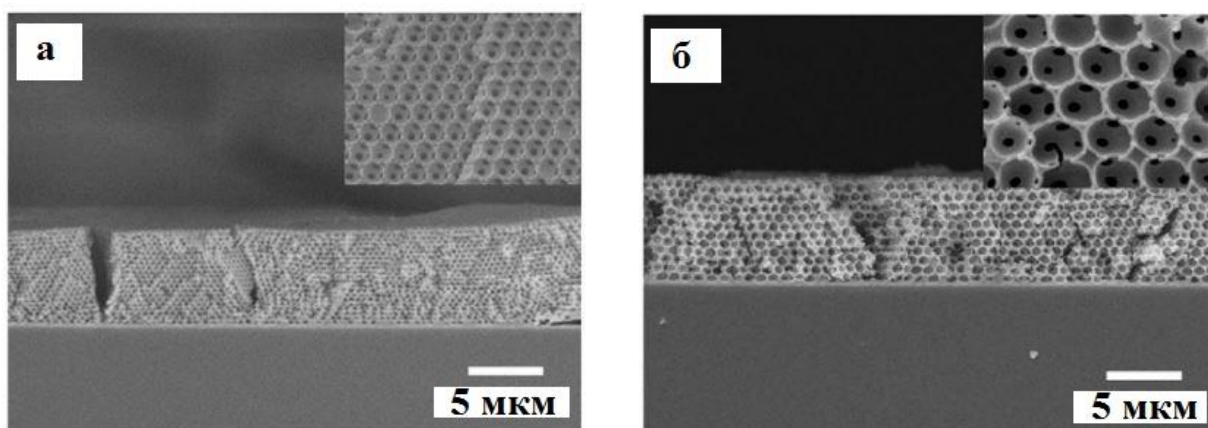


Рис. 19. РЭМ-изображение поперечного скола инвертированного опала из SiO₂, полученного из (а) 500 нм и (б) 1000 нм полистирольных частиц. На вставке – РЭМ-изображение поверхности этих образцов [70]

На рис. 19 приведены пористые матрицы из SiO_2 с отдельными порами в гексагональной упаковке. В структуре данного инвертированного опала присутствуют как крупные, так и мелкие поры (поровые каналы). Крупные поры обусловлены пустотами, оставленными после удаления сферических частиц, тогда как мелкие возникли в местах контакта, плотно прилегающих друг к другу сферических частиц (золь SiO_2 не мог туда проникнуть). По-видимому, диаметр поровых каналов составляет примерно $1/5$ диаметра пустот. На поперечном сечении полученных пленок видны заметные трещины, которые могут быть связаны с испарением растворителя и уплотнением геля SiO_2 при термическом удалении темплата. Поэтому в большинстве случаев используют другой материал темплата или удаляют темплат методами мягкой химии.

2.2.8. Электрохимические методы синтеза ФК

Кроме диэлектрических ФК особый интерес представляют собой металлические инвертированные опалы, которые, с одной стороны, имеют высокую электропроводность, а с другой – полосу пропускания электромагнитных волн, обусловленную специфической структурой фотонных зон металлического ФК. Несомненно, наиболее простой подход заполнения внутренних пустот коллоидных сферических частиц металлом это метод электроосаждения. В одной из работ дана схема получения, инвертированного ФК на основе следующих металлов: Ag, Au, Cu, Ni и Co по методу электроосаждения (рис.20) [71].

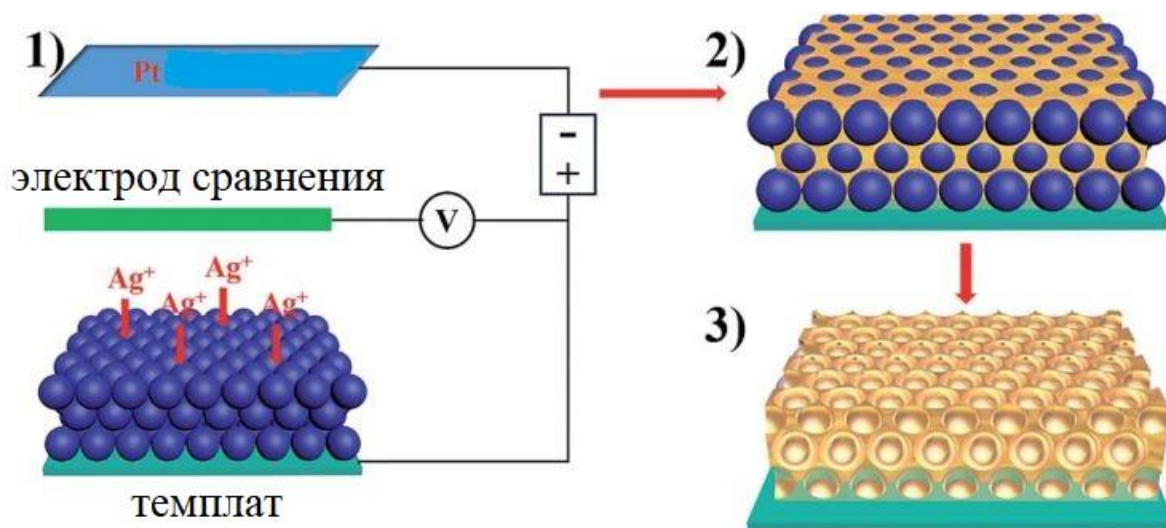


Рис. 20. Схема изготовления металлических инвертированных опалов: (1) Самоорганизация коллоидных сферических частиц в структуру опала играющую роль темплата; (2) Электрохимическое осаждение металлов в пустоты опалового темплата; (3) Восстановление металла с последующим удалением матрицы [71]

В начале, монодисперсные коллоидные частицы осаждают на подложку с проводящим покрытием (например, FTO или ITO). Материал подложки и сферических частиц подбирается по определенным критериям: 1) обеспечение хорошей адгезии между частицами и подложкой; 2) качественная пропитка коллоидного кристалла электролитом металлического прекурсора и 3) устойчивость материала пропитки по отношению к методу удаления темплата. Осаждение проводится в трехэлектродной электрохимической ячейке при определенном pH среды и фиксированной температуре. После электроосаждения металлические пленки инвертированного опала промывают от продуктов реакции, а затем подвергают термообработке или обрабатывают кислотой для удаления темплата в зависимости от его материала. Потенциальные области применения полученных металлических ФК: оптические сенсоры, преобразователи солнечной энергии, системы детекции молекул и т. д. Все эти применения подробно рассматриваются ниже.

В работе [72] были изготовлены аналогичные ФК со структурой опала на основе золота. Однако подход, который был использован для решения этой задачи, немного отличается от вышеупомянутого. На первом этапе суспензия сферических частиц SiO_2 наносилась на плоскую золотистую подложку с последующим испарением коллоидного раствора и образованием коллоидного кристалла, что в дальнейшем позволило путем электрохимического осаждения заполнить пустоты в структуре темплата металлическим никелем. Затем сферические частицы SiO_2 были растворены в 2 об. %-ом растворе плавиковой кислоты. На втором этапе производился отжиг полученного инвертированного опала никеля при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, в результате чего никель окислялся до оксида никеля (II). На третьем этапе пустоты пористой структуры на основе оксида никеля были заполнены металлическим золотом с помощью электрохимического осаждения. Затем NiO был растворен в разбавленной кипящей серной кислоте.

Следует отметить, что в последнее время возрос интерес к ФК на основе электрохромных материалов. Эти материалы способны изменять свой цвет и коэффициент экстинкции в зависимости от приложенного напряжения. В перспективе они могут послужить основой для создания переключателей оптических элементов. В частности, наблюдается большой интерес к электрохромным свойствам оксидных материалов, которые в данный момент рассматриваются как наиболее перспективные в плане практического применения. В первую очередь это относится к оксиду вольфрама (WO_3), который обладает катодным электрохромизмом, и оксидам ванадия (V_2O_5 и VO_2). Оксид ванадия (V) обладает как катодным, так и анодным электрохромизмом в различных спектральных интервалах, а оксид ванадия (IV) способен к анодному окрашиванию. В основном, для получения инвертированных ФК на основе WO_3 и оксидов ванадия

используется темплатный метод синтеза. В случае оксида ванадия в качестве темплата используют опал на основе SiO_2 (для удаления матрицы используют плавиковую кислоту) [73], а в случае оксида вольфрама (VI) в качестве темплата используют опал на основе полистирола, легко удаляющийся путем термообработки [74].

Наиболее популярным среди многих методов электрохимического синтеза ФК последнее время становится метод анодирования металлических покрытий, благодаря дешевому оборудованию, высокой управляемости процесса и возможности изготовления периодических наноструктур большой площади [75]. Известно, что ФЗЗ может быть получена вдоль направления роста пленок анодного оксида алюминия (АОА), благодаря использованию периодического напряжения или тока анодирования. А положение стоп-зоны в спектре пропускания может быть сдвинуто произвольно путем варьирования времени (периода) травления. Тем не менее, из-за прозрачности пленки АОА для видимого света, а также из-за сильного отражения света от границы раздела между пленкой и алюминиевой подложкой структурная окраска ФК трудно наблюдаема при малых толщинах. Поэтому одномерные ФК на основе АОА имеют толщину в несколько десятков микрометров, а инвертированные ФК, рассмотренные в предыдущих разделах, имеют толщину в несколько единиц микрометров. Первая работа, посвященная синтезу одномерных ФК на основе АОА была успешно продемонстрирована Лю Юсеном [75]. В качестве исходного материала авторы использовали электрополированные листы алюминия толщиной 100 мкм. Анодирование было проведено в серной кислоте в качестве электролита при периодически меняющейся плотности тока и постоянном напряжении.

На рис. 21 представлены фотографии четырех образцов, полученных авторами, при разных периодах анодирования T : 1170, 1035, 900, 675 секунд соответственно [75].

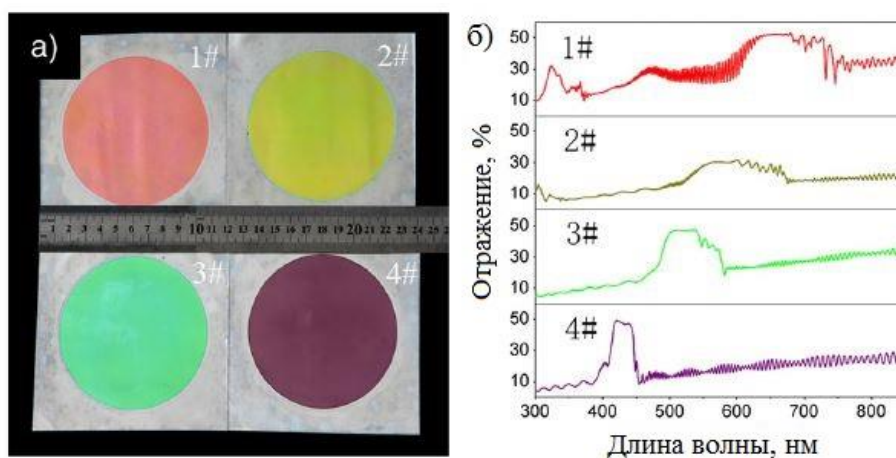


Рис. 21. Фотографии пленок АОА на алюминиевых подложках, изготовленные при разных периодах анодирования, T : (1) 1170 с; (2) 1035 с; (3) 900 с; (4) 675 с. Приведены спектры зеркального отражения полученных образцов [75]

На спектрах зеркального отражения образцов 1, 2, 3 и 4 в области видимого света (фотонной стоп-зоны) присутствуют следующие пики: ~50 % суммарного отражения при 675 нм; ~30 % при 600 нм; около 45 % при 530 нм; ~50 % при 425 нм соответственно. Для образцов 1 и 2 наблюдаются пики второй стоп-зоны: ~30 % суммарного отражения при 325 и ~15 % при 300 нм соответственно. Для получения спектров пропускания полученных ФК на основе АОА авторы применяли растворение тыльной стороны алюминиевой подложки раствором CuCl_2 . По сравнению с электролитическим окрашиванием данный метод проще, дешевле и экологически чище. Кроме того, структурный цвет пленок АОА может быть отрегулирован в видимой области спектра варьированием условий анодирования. Данный метод синтеза одновременно подходит как для алюминия, так и для его сплавов. В связи с этим следует надеяться, что в ближайшем будущем данная техника найдет широкое применение как в промышленности, так и в коммерческих проектах.

2.3. Сенсорные свойства фотонных кристаллов

Природные опалы, крылья бабочки, кожа рыбы и многие другие представители ФК в природе изначально привлекали к себе внимание людей из-за своей окраски. Еще больше людей привлекает то, когда их цвет изменяется под действием внешних факторов (влажности, температуры, химических воздействиях, механических нагрузок и т. д.). Фотонные кристаллы в природе часто называют природными сенсорами. Они подсказывают человеку о наличии тех или иных процессов. Чтобы разобраться в этом, ученые начали изучать их микроструктуру и механизмы изменения цвета. Бурное изучение фотонно-кристаллических сенсоров начинается с начала 21 века, одним из основателей данного направления является группа Сэнди Ашер, которая впервые синтезировала трехмерную коллоидную матрицу из полистирольных микросфер диаметром 100 нм (микросферы состояли из полимеризованного гидрогеля). Коллоидная кристаллическая матрица дифрагирует свет видимой области спектра, что приводит к возникновению интенсивного структурного окрашивания, причем диапазон дифрагируемых длин волн определяется постоянной решетки. Гидрогель обратимо набухает и сжимается под действием температуры, рН и в присутствии определенных веществ, играющих роль аналитов – глюкозы и ионов металлов [76, 77]. Гидрогель также способен избирательно связываться с аналитом из-за наличия группы молекулярного распознавания, что приводит к его набуханию из-за повышения осмотического давления. В результате, среднее расстояние между коллоидными частицами увеличивается и происходит смещение положения фотонной стоп-зоны в длинноволновую область. Изменение объема гидрогеля

на 0.5 % сдвигает положение дифракции на 1 %. Изготовленные авторами полимеризованные коллоидные кристаллические материалы чувствительны к ионам следующих металлов: Pb^{2+} , Ba^{2+} и K^+ , благодаря образованию комплекса с группой молекулярного узнавания – 4-акрилоиламинобензо-18-краун-6 (AAB18C6), присоединенной к полистиролу путем сополимеризации. Такие датчики на основе ФК применяются для детектирования ионов щелочных и щёлочноземельных металлов, что до сих пор является актуальным. Идея создания химического сенсора, стоп-зона которого смещается при взаимодействии с газообразными или жидкими веществами, может быть реализована двумя способами. Первый, рефрактометрический способ связан с изменением эффективного коэффициента преломления ФК вследствие заполнения структурных пустот анализируемой жидкостью [78, 79]. Привлекательность данного подхода заключается в хорошо предсказуемой зависимости аналитического сигнала от коэффициента преломления анализируемой жидкости. Второй подход, который мы условно назовем «химическим», связан с возможностью набухания материала ФК (или его сжатия), приводящего к изменению постоянных фотонно-кристаллической решетки [80]. Рассмотренные выше механизмы изменения положения фотонной стоп-зоны могут действовать одновременно [69, 81].

2.3.1. Химические сенсоры

На сегодняшний день химические сенсоры на основе ФК нашли более широкое применение чем рефрактометрические, поскольку в большинстве случаев они имеют более высокую чувствительность. Химические сенсоры на основе ФК уже нашли себе применение в повседневной жизни людей, болеющих сахарным диабетом. Больные люди могут в домашних условиях, не выходя из дома и не сдавая кровь, качественно определить уровень глюкозы в своей крови. Первая работа, в которой было сообщено о химических сенсорах контроля уровня глюкозы в крови, была опубликована еще в 2004 г в соединенных штатах, где сегодня налажено активное производство и продажа подобных сенсоров [82]. Фотонно-кристаллические



Рис. 22. ФК сенсоры для контроля уровня глюкозы в слёзной жидкости [82]

сенсоры глюкозы в слёзной жидкости будут встроены в контактные линзы или окулярные

вставки. Отраженный цвет ФК изменяется при изменении концентрации глюкозы, что может быть визуально наблюдаемо в обычном зеркале (рис. 22). Для определения концентрации глюкозы в крови пациента цвет датчика будет сверяться со специально откалиброванными цветовыми диаграммами (рис. 22). Основа сенсорного материала состоит из ГЦК-массива коллоидных сферических частиц, встроенных в чувствительный гидрогель (рис. 23). Расстояние между сферическими частицами рассчитано таким образом,

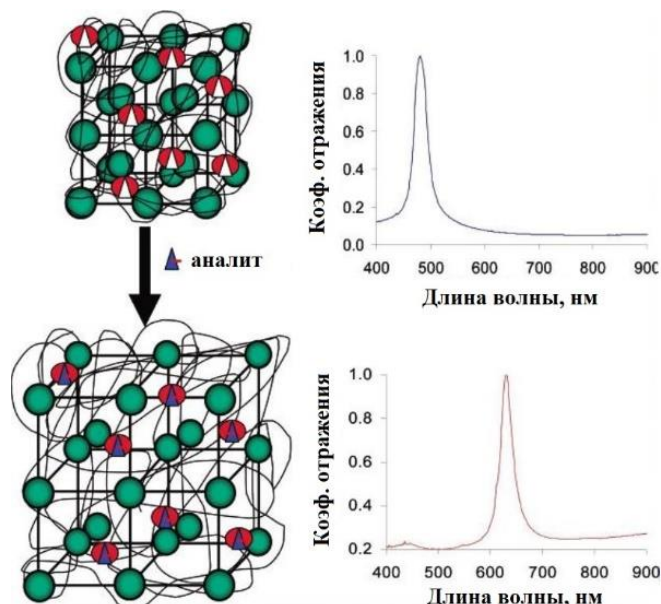


Рис. 23. ФК с ГЦК структурой в гидрогелиевой сетке с чувствительными элементами распознавания [82]

чтобы ФК отражал видимый свет, и составляет 250 нм [82]. Авторы показали, что после подключения агентов молекулярного распознавания, эту сенсорную платформу можно будет использовать для определения многочисленных аналитов, таким образом, сделав ее универсальной. Для детектирования глюкозы в качестве агента распознавания авторы использовали остаток борной кислоты. В результате комплексообразования глюкозы с остатком борной кислоты происходит изменение объема гидрогеля из-за его набухания. Гидрогель состоит из поливинилового спирта, конъюгированного с фенолбороновая кислотой, его набухание приводит к увеличению диффузии ионов и ионных токов. На самом деле, желательно использовать производные борной кислоты с еще более низким значением pK_a , чтобы избежать какой-либо зависимости pH от концентрации глюкозы в пределах физиологического диапазона pH.

Умные двойные сенсоры с высокой воспроизводимостью для определения pH и температура были получены на основе одномерных ФК по методу спинкоутинга путем чередования наносимых слоев 1) TiO_2 и 2) $NiPAAm$, акриловой кислоты и N, N -метил-бис-акриламид (сокращенно – $P(NiPAAm-bis-AA)$) [83]. Слой TiO_2 был выбран из-за высокого значения показателя преломления по сравнению с полимерным слоем, а также из-за стабильности его структуры в процессе детектирования и способности легко образовывать однородную пленку. Эффективные показатели преломления слоев $P(NiPAAm-bis-AA)$ и TiO_2 были определены методом спектроскопии видимого и УФ области как $n_1=1.585$ и $n_2=1.831$ соответственно. Широко изученным водорастворимым

термореактивным полимером является PNiPAAm, который претерпевает фазовый переход при температуре около 32 °С, вытесняя при этом большую часть сольватной воды. Его уникальные свойства могут быть использованы для синтеза гидрогелей с различными химическими и физическими свойствами. Добавление сополимеров PNiPAAm к различным гидрогелям может повлиять на их чувствительность и оказать сильное влияние на их фотонную структуру. Одним из распространенных сомономеров является акриловая кислота (АК). Акриловая кислота имеет отрицательный логарифм константы кислотности (pK_a) равный примерно 4.25 при температуре 25 °С. Более того, значения pK_a сополимера полиАК в составе прочих полимеров будут превышать значение 4.25 в результате электростатического взаимодействия между соседними мономерами акриловой кислоты. На рис. 24 показаны типичные сенсорные реакции в ответ на температурные или рН-стимулы. Размер 1D ФК на фотографиях составляет 15 мм × 15 мм. Обычно, спектр отражения 1D ФК в видимом диапазоне содержит максимумы отражения. Это позволяет легко визуализировать изменяющийся при внешних воздействиях структурный цвет датчика. На рис. 24а представлены спектры отражения 1D ФК, измеренные при шести различных температурах и фиксированном значении рН = 4. Изменение температуры от 25 до 50 °С вызывает изменение положения фотонной запрещенной зоны от 600 нм до 505 нм, сопровождающееся изменением цвета 1D ФК от красного до зеленого (фотографии показаны в нижней части спектра на рис. 24б).

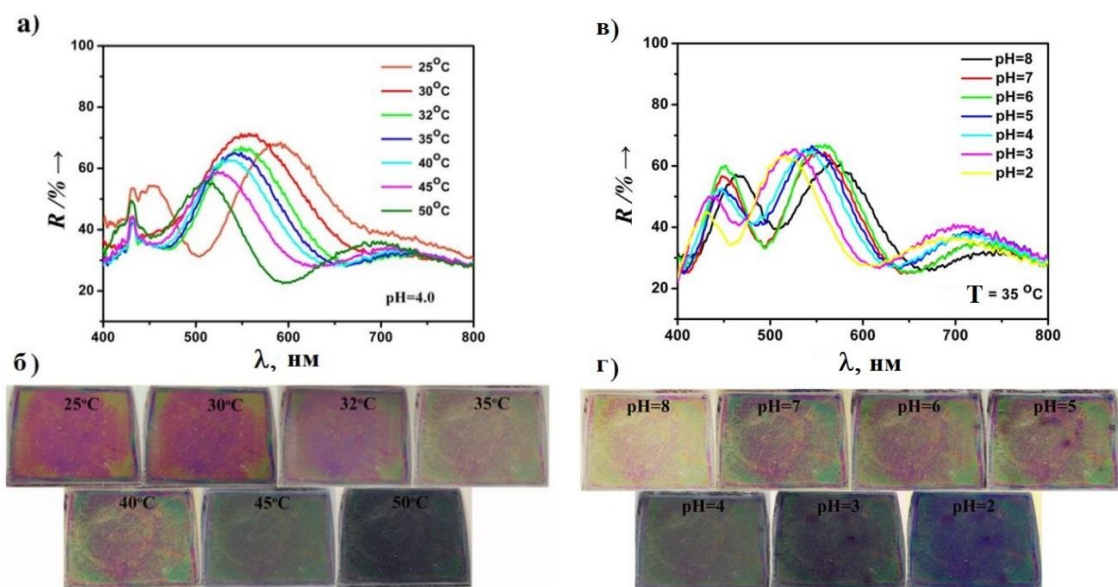
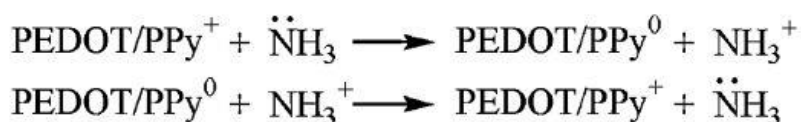


Рис. 24. (а) Спектры отражения 1D ФК, подвергнутых воздействию различных температур: от 25 °С до 50 °С при рН = 4. (б) Соответствующие фотографии одномерных ФК. (в) Спектры отражения ФК, при различных значениях рН: от 8 до 2 при температуре $t = 35$ °С. (г) Соответствующие фотографии ФК [83]

На рис. 24в представлены спектры отражения ФК, помещенные в семь различных буферных растворов с различными значениями pH при фиксированной температуре $t = 35$ °C. При pH = 7 можно увидеть спектр возросшего в объеме 1D ФК за счет набухания PNiPAAm-bis-AA в его составе. Набухание PNiPAAm-bis-AA происходит за счет электростатического отталкивания между одноименными зарядами на полимерных цепях вследствие градиента осмотического давления противоионов. Изменение pH от 8.0 до 2.0 при фиксированной температуре $t = 35$ °C вызывает изменение положения фотонной запрещенной зоны 1D ФК от 575 нм до 510 нм, что визуально подтверждается изменением цвета датчика с желтого на сине-зеленый (рис. 24г) [83].

Еще одним важным типом химических сенсоров на основе ФК являются датчики для детектирования газов в атмосфере. ФК широко используются в целях создания газовых сенсоров. В качестве примера рассмотрим работу [84], где авторы темплатным методом синтезировали инвертированные трехмерные ФК на основе проводящих полимеров PEDOT/PPy. Сухой азот сначала вводили в камеру перед детектированием газа. Сопротивление пленки первоначально резко возросло, когда инвертированные опалы PEDOT/PPy взаимодействовали с газообразным аммиаком. В качестве легирующих добавок использовали два противоиона: ClO_4^- и PSS^- . Морфология проводящих полимеров, легированных LiClO_4 , была неравномерной, а полимеры, легированные NaPSS были гладкими. На морфологию проводящих полимеров большое влияние оказали противоионы. В этой работе для получения хорошо упорядоченных гладких инвертированных опалов в качестве легирующей добавки был выбран NaPSS. Сопротивление пленки сначала резко возросло, когда инвертированные опалы PEDOT/PPy взаимодействовали с газообразным аммиаком, а затем пленке PEDOT/PPy потребовалось почти 20 мин, чтобы достичь равновесия (рис. 25а-б). Как известно, свойства проводящих полимеров сильно зависят от их уровня легирования [85]. Инвертированные опалы PEDOT/PPy были легированы в процессе окислительно-восстановительными реакциями, поэтому их уровень легирования может быть изменен путем переноса электронов из аналита или к нему. Перенос электронов может вызвать изменения сопротивления и рабочей функции ФК из PEDOT/PPy при взаимодействии с аммиаком, который является донором электронов. Вследствие чего ФК будет частично или полностью окислен. Это можно показать с помощью следующих химических реакций [86]:



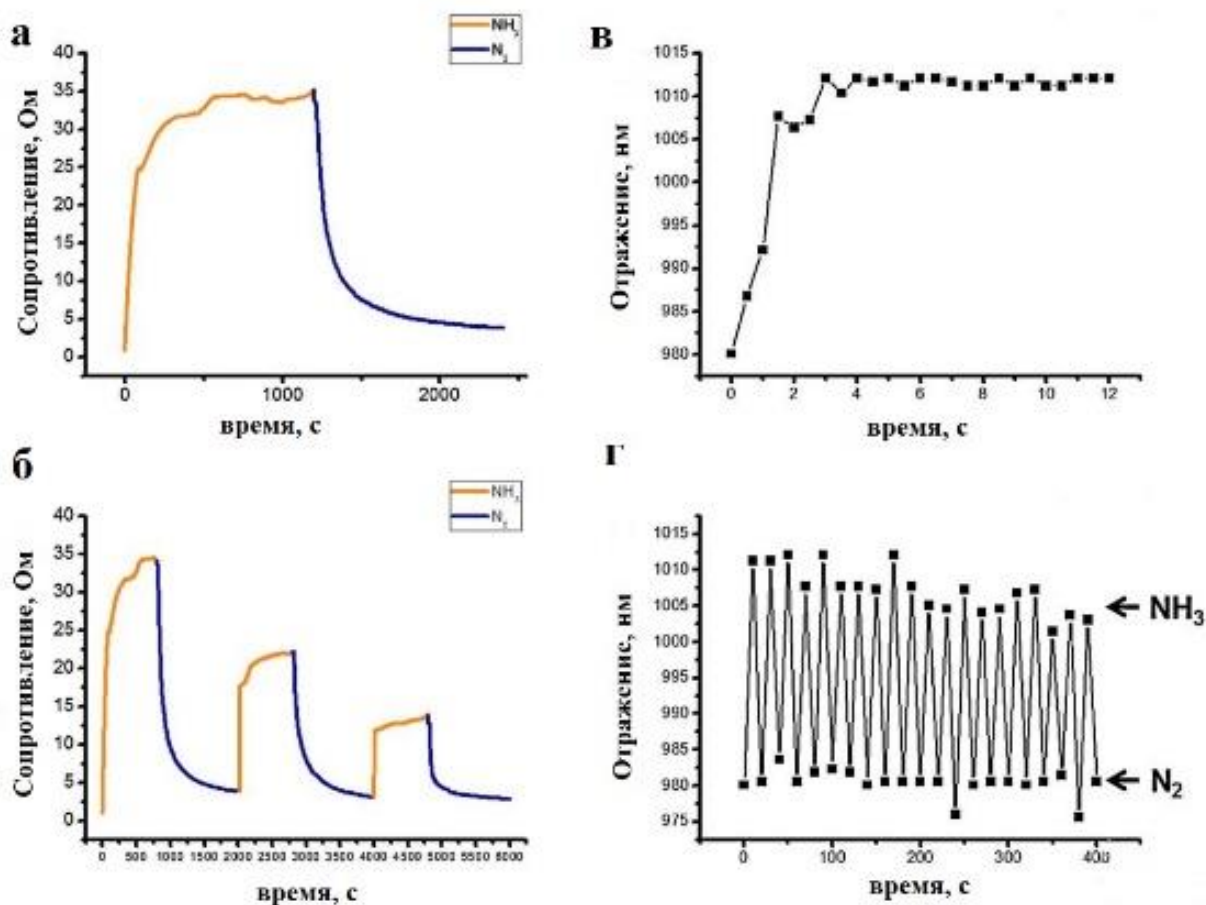


Рис. 25. (а-б) Изменение сопротивления ФК при детектировании аммиака; (в-г) Отклик положение фотонной стоп-зоны при детектировании аммиака [84].

Положение пика отражения коллоидных фотонных кристаллов можно оценить по закону Брэгга [87]: $\lambda = 1.633 * d * n_{\text{сред.}}$, где λ - длина волны отраженного света, d - расстояние между двумя соседними сферическими полостями и $n_{\text{сред.}}$ - среднее значение показателя преломления.

Когда газообразный аммиак взаимодействовал с пленкой PEDOT/PPy, среднее значение показателя преломления увеличивалось, что приводило к красному смещению пика отражения. Кроме того, расстояние между двумя порами также увеличивалось из-за набухания пленок ФК, что приводило к дальнейшему красному смещению пика отражения (рис. 25в-г). Кроме того, инвертированные опалы из PEDOT/PPy демонстрировали хорошую обратимость при многократном использовании данных сенсоров. После каждого цикла детектирования аммиака, пленки ФК обратно восстановили в прежнюю стоп-зону в атмосфере азота, при этом пик отражения сместился с 1010 нм до 980 нм [84]. Между тем, изменение отражения может сохраняться после 20 циклов, в то время как сопротивление может восстановиться до 55 % от исходного сопротивления для второго чувствительного круга.

2.3.2. Рефрактометрические сенсоры

Все оптические датчики на основе ФК привлекли много внимания благодаря своей невосприимчивости к внешнему электромагнитному полю. Принцип работы рефрактометрических оптических датчиков основан на изменении их оптических свойств при изменении показателя преломления аналитического элемента. Из-за того, что точность рефрактометрических датчиков на основе ФК достаточно высока, данные сенсоры востребованы. При изменении показателей преломления в пустотах рефрактометрических ФК наблюдается сдвиги длин волн резонансных провалов или пиков отражения [88-90]. Шаннер и его коллеги предложили рефрактометрический сенсор на основе ФК, в котором за счет увеличения радиуса отверстий по краям линейного дефекта в структуре ФК была достигнута чувствительность около 80 нм на единицу показателя преломления (RIU) [91]. Кроме того, в работе [92] предложили высокоточный датчик показателя преломления с использованием воздушно-щелевой кремниевой структуры с добротностью 2.6×10^4 и чувствительностью 510 нм/RIU для применения в качестве газовых сенсоров. Лю и Салеминк экспериментально исследовали отклик оптического датчика на основе ФК для измерения концентрации этанола в воде и достигли чувствительности 460 нм/RIU [93]. В новой конструкции датчика показателя преломления в работе [94] была предложена схема кремниевого ФК-волновода, в которой было достигнуто улучшение мощности выходного сигнала с чувствительностью 450 нм/RIU.

Трехмерные фотоннокристаллические структуры со структурой опалов и инвертированных опалов могут быть привлекательными в качестве оптических сенсоров. В работе [95] продемонстрировано изготовление и применение инвертированных опалов на основе диоксида кремния как простых оптических датчиков для определения показателя преломления жидкостей. Результаты исследования в работе [95] ясно демонстрируют, что датчики, основанные на инвертированных опалах, имеют несколько большие преимущества по сравнению с датчиками на основе прямых опалов. В данной работе опалы на основе плотноупакованных частиц полистирола были синтезированы методом центрифугирования, затем пустоты опала заполнили суспензией из диоксида кремния. Используя метод золь-гель химии с последующим удалением полистирольной матрицы в толуоле были получены инвертированные ФК на основе кремнезёма. На рис. 26 приведены электронно-микроскопические изображения прямых и инвертированных опалов полученной в работе [95]. Предел чувствительности показателя преломления, получаемый с помощью ФК, изготовленных и исследованных в данной работе, оценивается примерно в 10^{-3} . Это значение довольно велико для ФК, оно близко к чувствительности для двухмерных

микрорезонаторов [96], полученных с использованием метода передовой полупроводниковой технологии.

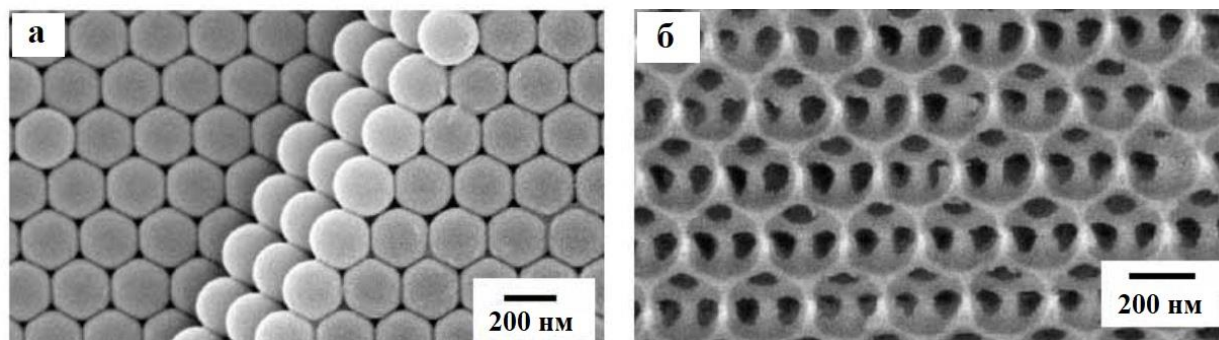


Рис. 26. (а) РЭМ изображение поверхности прямого опала на основе полистирольных частиц и (б) инвертированного опала на основе кремнезема [95]

Затем авторами в работе [95] был проведен эксперимент по пропитке прямого и инвертированного опала разными жидкостями с разными показателями преломления: FC72 ($n = 1.24$), FC77 ($n = 1.26$), метанол ($n = 1.33$), этанол ($n = 1.36$), 2-пропанол ($n = 1.37$) и пропиленкарбонат ($n = 1.42$). На рис. 27 приведено сравнение спектров отражения прямого и инвертированного опала с одинаковыми периодами ФК, находящиеся в различных жидкостях. Оба образца при пропитке жидкостями с показателями преломления больше воздуха показывают смещение фотонной стоп-зоны в длинноволновую области спектра. Как видно в инвертированном опале смещение более выражено, следовательно, инвертированный опал имеет большую чувствительность, чем прямой опал, что так же можно более наглядно увидеть на рис. 27 путем сравнения спектров для жидкостей с близкими показателями преломления: $n = 1.24$ и $n = 1.26$.

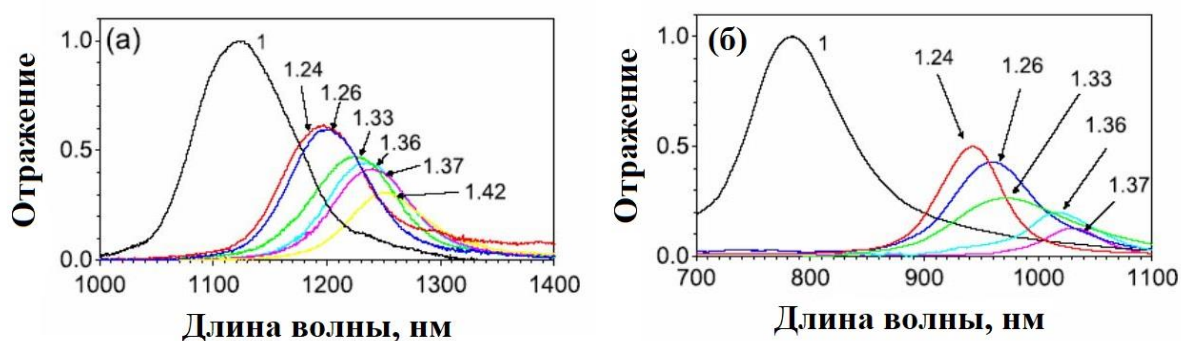


Рис. 27. (а) Спектры отражения опалов и (б) инвертированных опалов погруженного в жидкости с разными показателями преломления (n) [95]

Несмотря на небольшую разность в показателях преломления $|Δn| = 0,02$, инвертированная структура генерирует сильную отражательную способность. Можно ожидать, что инвертированный опал позволит обнаружить изменения показателя преломления до 10^{-3} , а прямые опалы имеют примерно в три раза меньшую чувствительность, что также может быть объяснено меньшим объемом анализа в пустотах прямого опала.

Другой важной особенностью ФК является фотонная локализация, которая в основном предназначена для введения дефектов в фотонные кристаллы. Джон [2] указал, что в строго спроектированной решетчатой структуре, состоящей из диэлектрических материалов, будет создаваться сильный локальный эффект Андерсона. Соответственно, если в фотонный кристалл ввести определенную степень дефекта, фотон, который соответствует частоте дефектного состояния, будет локализован в месте дефекта. Как только он отклонится от дефекта, свет будет быстро ослабевать. Дефектное состояние в спектре пропускания или отражения ФК выражается в виде маленького узкого пика, которое широко используется для рефрактометрических сенсоров [97, 98].

Одномерные ФК на основе анодного оксида алюминия с дефектными модами были успешно изготовлены путем введения постоянной формы сигнала напряжения в периодическом сигнале напряжения [97]. Спектры пропускания показывают, что толщина дефектов играет ключевую роль в определении пропускания дефектных мод. При толщине около 180 нм в исходных фотонных запрещенных зонах наблюдалась явная дефектная мода (рис. 28) с высоким коэффициентом пропускания 55%.

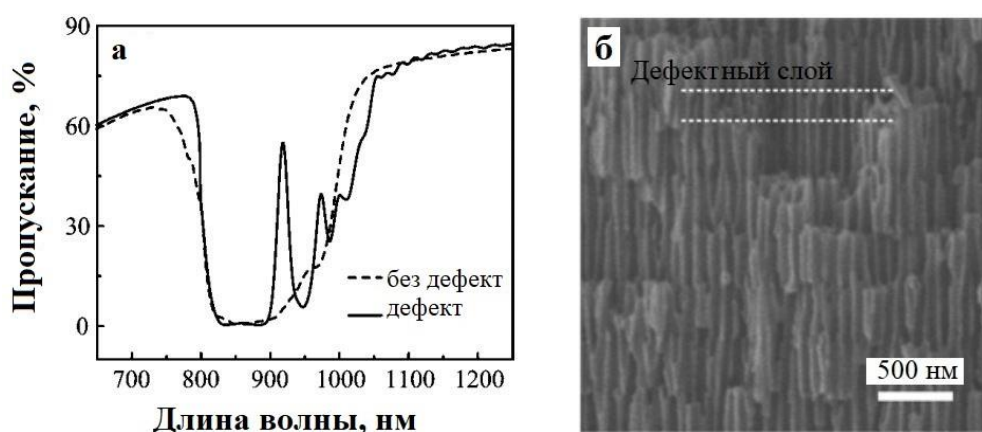


Рис. 28. (а) Спектры пропускания 1D ФК из анодного оксида алюминия с дефектами (сплошная линия) и без дефектов (пунктирная линия). Дефекты приводят к появлению дефектных мод; (б) РЭМ изображение поперечного сечения ФК [97].

Спектральные характеристики 1D ФК на основе анодного оксида алюминия исследовали при падающем свете, перпендикулярном поверхности образца. На рис. 28 показано влияние дефектов на спектре пропускания одномерного ФК из АОА. Пунктирная линия соответствует спектру пропускания ФК без дефектов, и соответственно хорошо видна фотонная стоп-зона. Можно сделать вывод, что в исходной фотонной стоп-зоне существует очевидный дефектный режим, возникающий в результате дефектного слоя. Далее был использован данный пик (дефектный) в качестве аналитического сигнала, реагирующего на вводимый аналит в порах одномерного ФК на основе АОА. Чувствительность данных сенсоров составила около 425 нм/RIU, которое 3 раза больше, чем того же ФК без дефектного слоя. В работе [98] тоже за счет дефектного слоя в одномерном ФК из анодного оксида алюминия была получена высокая чувствительность (около 440 нм/RIU) независимо от полярности анализируемых веществ.

2.3.3. Смешанные сенсоры

К таким типам сенсоров принадлежит фотонно-кристаллические сенсоры, где смещение фотонной стоп-зоны происходит за счет изменения эффективного показателя преломления и периода ФК одновременно [69, 99-101].

Фотонно-кристаллический сенсор, представляющий собой материал из целлюлозной пленки с трехмерной встроенной коллоидной матрицей, был изготовлен путем пропитки пустот коллоидной матрицы из полиметилметакрилата (ПММА) водным раствором метилцеллюлозы с последующей термической обработкой [99]. Такие датчики легко изготавливаются и не дорого обходятся, что делает датчики привлекательными. ФК погружали в этанол, н-пропанол, изопропанол и н-бутанол соответственно [99]. Первоначальный структурный цвет ФК был синим, а при погружении в спиртах он становился зеленым (рис. 29а). Чтобы проанализировать механизм реакции ФК при пропитке со спиртами, авторы сначала погрузили целлюлозную пленку без коллоидной матрицы в спиртах. Размер целлюлозной пленки остался прежним, это означало, что сама целлюлозная пленка не будет набухать или сжиматься в спиртах. Таким образом, согласно уравнению Брэгга и Снелла, красное смещение на спектре ФК вызвано изменением показателя преломления спиртов или набуханием частиц ПММА (рис. 29а). Если показатель преломления является единственным фактором, изменяющим длину волны отражения, величина красного смещения должна быть идентична порядку показателя преломления, значения которых равны у н-бутанола (1.3993) > н-пропанола (1.3856) > изопропанола (1.3775) > этанола (1.3614). Однако величина красного смещения следующая: н-пропанол (76 нм) > этанол (73 нм) > н-бутанол (63 нм) > изопропанол (56 нм). Разумное

объяснение этого несоответствия заключается в том, что коллоидные частицы ПММА расширяются при пропитке в спиртах, и набухание также смещало длину волны отражения. Поскольку величина красного смещения также не полностью согласуется с коэффициентом набухания, авторы [99] приходят к выводу, что изменение длины волны отражения зависит от набухания коллоидных частиц ПММА и показателя преломления растворителей вместе. Т.е. такие ФК сенсоры можно назвать смешенными датчиками.

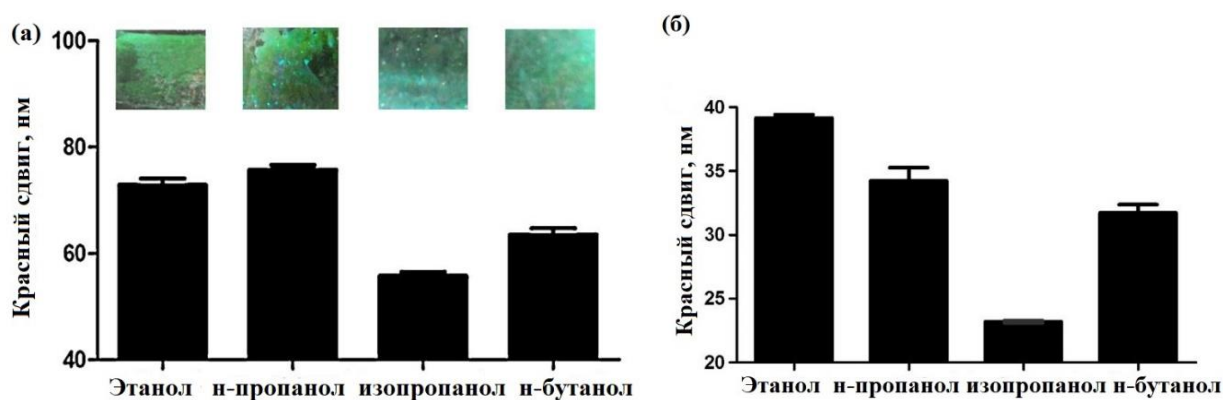


Рис. 29. (а) Красное смещение и структурный цвет ФК при пропитке в различных спиртах; (б) Реакция ФК на насыщенные пары спиртов [99]

Также были исследованы реакция ФК на насыщенные пары спиртов при 20 °С (рис. 29б). Давления насыщенных паров были следующими: этанол (5,671 кПа) > изопропанол (4,32 кПа) > н-пропанол (1,917 кПа) > н-бутанол (0,59 кПа). Авторы [99] обнаружили, что величина красного смещения фотонной стоп-зоны в насыщенных парах следующая: этанол (39 нм) > н-пропанол (34 нм) > изопропанол (32 нм) > н-бутанол (23 нм) (рис. 29б). Это отличается от такового в жидких спиртах (рис. 29а), и красное смещение в насыщенных парах этанола было самым большим (рис. 29б). Давление насыщенных паров растворителей становится основным фактором изменения длины волны отражения. Насыщенный пар может влиять на количество спиртов, поглощаемых ФК, и в конечном итоге влиять на набухание коллоидных частиц ПММА. В условиях эксперимента ФК в насыщенных парах этанола поглощали наибольшее количество анализируемых веществ, что приводило к наибольшему набуханию коллоидных частиц ПММА и наибольшему красному смещению [99]. Таким образом, такие сенсоры могут быть использованы для мониторинга алкоголя в окружающей среде, а также устройства на основе данных сенсоров могут быть применены в качестве алкотестеров для тестирования водителей на трезвость.

Фотонные кристаллы, реагирующие на внешние воздействия, в последнее время превратились в актуальную область исследований, вызывающую широкий научный

энтузиазм. Авторы работы [100] предлагают своего рода высокочувствительный и простой одномерный ФК полученный из пористого поли (метилметакрилат-акриловая кислота-этиленгликоль-диметакрилат)/диоксида титана (P(MMA-AAEGDMA)/TiO₂) для детектирования жидких органических растворителей. Эти органические/неорганические гибридные ФК с текстурной пористостью изготавливаются путем послойной сборки микроэмульсии полимерных наночастиц и суспензии наночастиц TiO₂ методом спин коутинга на кремниевых подложках. Большой контраст показателя преломления позволяет достичь желаемой отражательной способности с помощью создания нескольких слоев 1D ФК. Перестраиваемость датчиков на жидкостях обусловлена зависимостью показателя преломления слоя и толщины 1D ФК от растворов. Примечательно, что благодаря пористости, создаваемой структурой на основе наночастиц, и высокой чувствительности сшитых полимерных наночастиц к органическим растворителям, полученные 1D ФК демонстрируют быстрое (в течение 2 с), очевидное и различимое изменение цвета при погружении в различные органические растворители, а процесс визуального обнаружения показывает хорошую обратимость [100]. Кроме того, датчики на основе 1D ФК также демонстрируют различную чувствительность к различным концентрациям органических растворителей в воде, таких как этанол, метанол и ацетон. Пористые органические/неорганические гибридные 1D ФК обладают высоким потенциалом для разработки экономичных и визуально чувствительных датчиков растворителей с высокой производительностью [100].

В работе [101] представлено способ изготовления полиакриламидных (ПАА) и ПАА/поли (метакриловая кислота) (ПААПМК) инвертированных опалов (фотонно-кристаллические гидрогели) методом сэндвича [101, 102]. РЭМ-изображения поверхности полученных образцов показали (рис. 30а-б), что полученные инвертированные опалы имеют трехмерную упорядоченную структуру и чрезвычайно равномерный размер пор без чрезмерных слоев и дефектов. ФК демонстрировали блестящий структурный цвет. Контролируя размер частиц в темплате и состав кросс-линкеров были получены ФК с разными цветами. Цвет ФК, т.е. брэгговское отражение от инвертированных опалов сместились свое положение в спектре при внешних воздействиях, такие как рН, и состав пропитанной жидкости: метанол-вода. Положение пика отражения был смещен в красную область при низком значении рН и в синий - при высоком значении рН. Чтобы узнать реакцию инвертированного опала на растворителе, в качестве модельного растворителя использовали метанол [101]. На рис. 30в-г показаны фотографии образцов и соответствующие спектры отражения инвертированного ФК, погруженного в метаноле с различными объемными соотношениями в воде. Было показано, что в случае ПАА

инвертированных опалов при увеличении содержания воды (или уменьшение содержания метанола), цвет ФК явно отличался: красный смещался с зелено-синего, зелено-оранжевого, зелено-красного на светло-красный (рис. 30в).

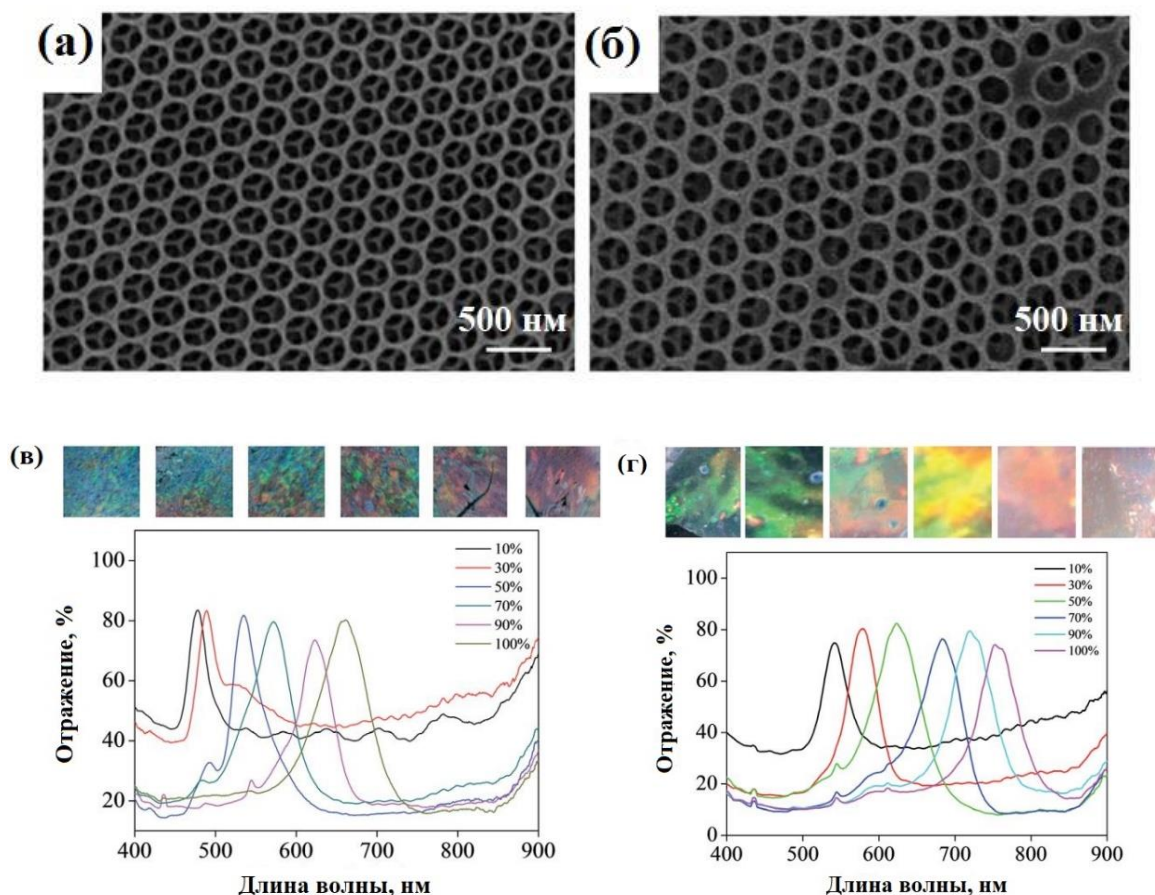


Рис. 30. (а-б) РЭМ изображение поверхности инвертированного опала из ПАА и ПААПМК соответственно; (в-г) Спектр отражения инвертированного опала, погруженного в разных растворах состава метанол - вода [101]

Это означает, что при увеличении содержания метанола в воде индуцировало синий сдвиг положения пика отражения. Разница между пиками отражения от 10% до 100 % воды составляла 170 нм, что было выше, чем в некоторых других работах [103, 104]. После введения метанола реакция отражения ПААПМК инвертированного опала на метанол также показала красное смещение с уменьшением концентрации метанола, которое было аналогично ПАА инвертированных ФК (рис. 30г). В то время как цвет ПААПМК менялся с зеленого, темно-зеленого, желтого, розового на светло-красный во время снижения концентрации метанола, которые было легче различить невооруженным глазом, по сравнению с ПАА ФК. В частности, смещение ~ 215 нм для ПААПМК было выше, чем у ПАА, что свидетельствует о более высокой чувствительности этих сенсоров к метанолу.

Причиной этого явления могут быть водородные связи между ПАА, ПААПМК и водой, приводящие к набуханию инвертированного ФК. Существующий метанол в воде может вызвать усадку полимерных цепей. С увеличением концентрации метанола полимерные цепи в инвертированном ФК сильно сократились, что привело к тому, что поры в ФК стали уменьшаться и соответственно уменьшаются длина волны брэгговской дифракции. Напротив, с увеличением содержания воды инвертированные опалы могут набухать, образуя большие поры, что приводит к высокой значению длина волны брэгговской дифракции. Таким образом, инвертированные ФК на основе ПАА/ПААПМК показали высокую чувствительность к метанолу [101].

Полимерные ФК также широко используют преимущественно с точки зрения геометрической деформации (набухания или сжатия) в смесях этанол–вода и различают концентрации этанола по смещению пиков фотонной стоп-зоной [105]. Однако это изменение цвета, вызванное изменением периода ФК, трудно оценить на глаз из-за тонкого изменения цвета и зависимости цвета отражения ФК от угла наблюдения [106]. Сочетая структурную окраску с селективной смачиваемостью, группа Джоанна Айзенберг из Гарвардского университета представила платформу W-Ink, которая хорошо соответствует потребностям быстрых детектирования спиртов в воде [107, 108]. W-Ink использует химически функционализированные взаимосвязанные высокоупорядоченные инвертированные пленки ФК для контроля проникновения жидкости в различных областях структуры [109]. Эта пропитка приводит к исчезновению цвета, когда контраст показателя преломления между матрицей и жидкостью становится достаточно мало (рис. 31).

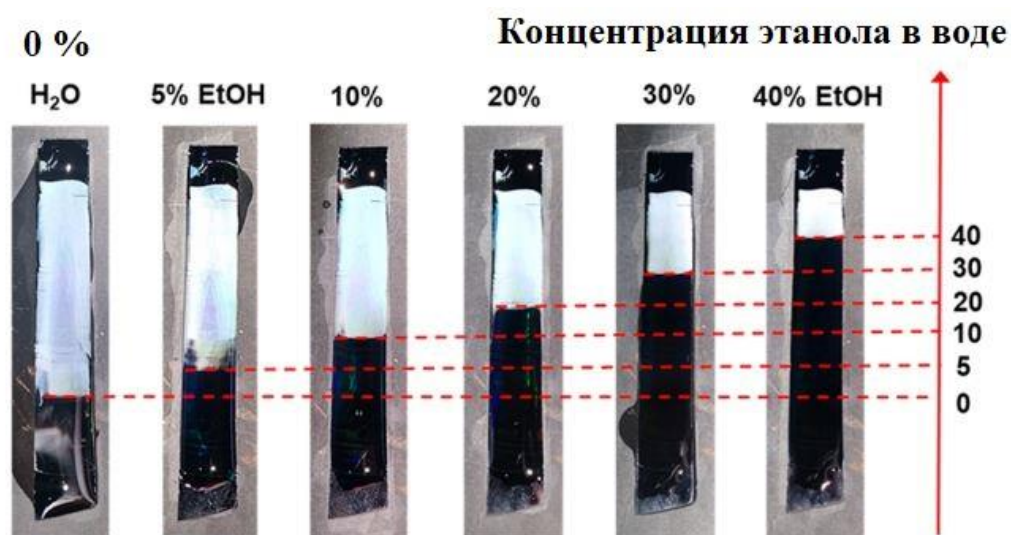


Рис. 31. Химический индикатор на основе смачивающийся пленок инвертированного ФК [109]

Первый сегмент смачивается в чистой воде (рис. 31), в то время как последующие сегменты пропитается с увеличением концентрации этанола в воде, т.е. 5% - ный раствор смачивает второй сегмент, 10% - ный раствор этанола третий сегмент, до 40% этанола, где пленка инвертированного опала на основе диоксида кремния смачивается полностью до верхнего придела. Данные индикаторы претендуют на потенциальное применение в качестве алкотестеров в службе безопасности. В этой работе также авторы сообщают о многократном использовании колориметрическом визуальном индикаторе для обнаружения низких и средних концентраций этанола в водном растворе, типичных для алкогольных напитков. Изменение цвета происходит быстро, четко и легко восстанавливается. Они разработали необходимые поверхностные функционализации с использованием химии силанов для обнаружения смеси этанола в воде с концентрациями этанола в диапазоне от 0 до 40 об. % [109]. Однако применение таких индикаторов весьма ограничено из-за их смачивание до 40 % этанола и не могут быть использован для определения степени чистоты этанола (допустим абсолютного). Инвертированные ФК пропитается тогда, когда его поверхность достаточно лиофильна, то есть, когда химический состав его поверхности совместим с пропитываемой жидкостью, что делает смачивание и пропитку энергетически выгодным. При правильной подборе гидрофобности материала с жидкостями можно использовать W-Ink для определения концентрации данной жидкости в растворе на основе появления и исчезновения цвета, а не тонкого изменения цвета как в [101]. На сегодняшний день для эффективного различения обычных органических растворителей и растворов с высокой концентрацией этанола используются датчики, похожие на W-Ink [110 - 113]. Однако химическая функционализация с использованием фторированных и высокогидрофобных алкилсиланов, используемых в этих датчиках, не позволяет различать жидкости с более высоким поверхностным натяжением, такие как растворы этанола с низкой концентрацией, и требует разработки альтернативной, более гидрофильной поверхности, способной проявлять смачиваемости при низких концентрациях этанола.

2.4. Усиление взаимодействие света с веществом

Среди многих применений фотонных кристаллов особенно перспективными представляются те, которые связаны с усилением взаимодействие света с веществом. Причина такого усиления связана с уменьшением групповой скорости света вблизи краев фотонных запрещенных зон из-за эффекта нелинейности дисперсии (рис. 32), создавая так называемые “медленные фотоны”. Об основных принципах и применениях медленных

фотонов в различных областях фотоники и оптоэлектроники посвящено много обзорных статьи [114 - 116].

Как мы уже в начале литературного обзора обсуждали, что фотонные кристаллы представляют собой периодические упорядоченные структуры, состоящие из двух

составляющих слоев: одной с низким показателем преломления (ПП) и другой с более высоким значением ПП. И пространственная периодичность данных материалов создает фотонную запрещенную зону или стоп-зону, аналогичную электронной запрещенной зоне в полупроводниковых материалах. Как показано на рис. 32, на нижней границе энергии фотонов (красная граница) в фотонной запрещенной зоне максимумы световой стоячей волны в основном локализованы в диэлектрических сечениях фотонного кристалла с высоким значением ПП, тогда как на более высокой границе энергии фотонов (синяя граница) они локализованы в диэлектрических сечениях с низким ПП. Вблизи зоны Бриллюэна свет распространяется со скоростью c_0/n , где c_0 -скорость света в вакууме, а n -средний показатель преломления. Этот механизм обеспечивает фотонным кристаллам возможности манипулировать светового потока уникальным образом. Самое главное, что как на синем, так и на красном краях фотонной запрещенной зоны наблюдается исчезающая групповая скорость. Эти фотоны с пониженной групповой скоростью называют медленными фотонами. Когда энергия медленных фотонов находится в резонансе с краем поглощения материала, который обычно имеет низкую поглощающую способность, поглощение фотонов может быть усилено [114, 116].

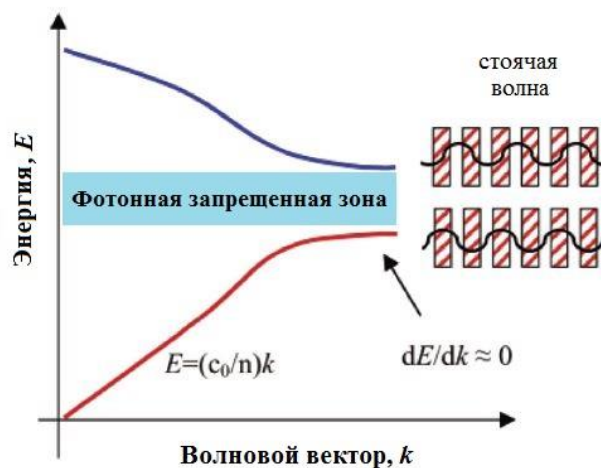


Рис. 32. Упрощенная зонная структура 3D ФК [114]

основном локализованы в диэлектрических сечениях фотонного кристалла с высоким значением ПП, тогда как на более высокой границе энергии фотонов (синяя граница) они локализованы в диэлектрических сечениях с низким ПП. Вблизи зоны Бриллюэна свет распространяется со скоростью c_0/n , где c_0 -скорость света в вакууме, а n -средний показатель преломления. Этот механизм обеспечивает фотонным кристаллам возможности манипулировать светового потока уникальным образом. Самое главное, что как на синем, так и на красном краях фотонной запрещенной зоны наблюдается исчезающая групповая скорость. Эти фотоны с пониженной групповой скоростью называют медленными фотонами. Когда энергия медленных фотонов находится в резонансе с краем поглощения материала, который обычно имеет низкую поглощающую способность, поглощение фотонов может быть усилено [114, 116].

Следует отметить, что кроме синтеза пористых материалов для катализа последнее время уже широко применяется медленные фотоны для усиления фотокаталитической активности в этих материалах за счет ФЗЗ [13, 68, 117]. Как правило, фотокаталитическая активность полупроводника в основном определяется тремя факторами: свойствами поглощения света; скоростью электронно-дырочной рекомбинации и скоростью окисления на поверхности электроном и дыркой. По двум последним факторам проделана большая работа и имеется много публикации. Большинство ранее существующих исследований сосредоточено на расширении поглощения TiO_2 до видимого света. Низкое поглощение

энергии и низкая квантовая эффективность ограничивают его практическое применение. Сделать мезопористую TiO_2 является хорошим подходом для усиления эффекта светопоголащения данного материала, но более важным способом повышения эффективности поглощения света – позволить световым волнам проникать глубже внутри этих фотокатализаторов. С другой стороны, проникновение света в глубине также может быть достигнуто с помощью уменьшением размера частиц фотокатализаторов, но при этом агрегация наночастиц снижает эффективности этого метода. Еще один возможный способ усилить свойство поглощения света - увеличить длину пути света. Уже было обнаружено, что эффективность сенсibilизированных красителем солнечных элементов может быть улучшена путем увеличения длины пути света путем усиления случайного рассеяния света за счет включения более крупных частиц или сферических пустот [118]. Фотонные кристаллы, имеющие периодический диэлектрический контраст, могут обеспечить огромный потенциал для увеличения длины пути света в фотокатализаторах. Когда длина волны медленного фотона перекрывается с длиной волны электронного возбуждения полупроводника, можно ожидать усиления поглощения при большом количестве генерируемых электронно–дырочных пар, что приводит к усилению фотокаталитической активности [117]. Важно указать, что использование фотонных кристаллов не означает исследования эффекта медленного фотона, поскольку для получения эффекта медленного фотона должны быть выполнены некоторые определенные условия, как указано выше. Хотя концепция медленных фотонов очень перспективна для повышения поглощения света и, следовательно, для повышения эффективности солнечных элементов и фотокатализа, ее исследование остается большой проблемой. До сих пор концепция медленных фотонов в фотонных кристаллах (инвертированных опалах) для усиления поглощения света и дальнейшего усиления фотокатализа редко изучалась в литературе. Группа Озина впервые продемонстрировали эффект медленных фотонов полученного с помощью инвертированного опала на основе TiO_2 в фотокаталитических реакциях [119]. Они впервые экспериментально показали, что фотоактивность в TiO_2 инвертированном опале может быть повышено за счет медленных фотонов с энергиями близкими к электронной запрещенной зоне полупроводника. Энергия фотонной стоп-зоной была оптимизирована по отношению к полупроводниковой электронной запрещенной зоне, чтобы эффективно собирать медленные фотоны в диэлектрической части материала, подавляя при этом нежелательные потери отражения. Но автором не было численно показано, что на сколько раз могут усилить ФК фотохимическую реакцию. В работе [117] автором, было проведено численный анализ значение усиления более чем 2-кратное повышение фотокаталитической эффективности с помощью медленных фотонов с энергией,

перекрывающиеся с энергией электронного возбуждения, инвертированного опала на основе мезопористого TiO_2 . Но все такие много вопросов остается без ответа в этом направлении. Два раза или как некоторые авторы напишут несколько раз можно усилить фотокатализ за счет медленных фотонов.? Являются ли «несколько раз» пределом усиления ФК в фотокатализе? Можно ли еще больше увеличить эффективную оптическую длину пути медленным фотоном? Исследование в этой области является очень актуальной и требует много усилий для увеличения длину пути света в фотокатализаторах.

Эффект медленного фотона, который приводит к усилению поглощения солнечного света, также является новым и эффективным методом повышения эффективности фотоконверсии солнечных элементов [120]. Действительно, солнечные элементы на основе инвертированного кремния с высоким значением показателем преломления привлекли широкое внимание из-за демонстрации полной фотонной запрещенной зоны и крупномасштабного синтеза данного материала [120]. Группа Озина продемонстрировали, что инвертированный опал кристаллического Si с его трехмерной открытой структурой обладает сравнимой электропроводностью с объемным кристаллическим Si [121]. Кроме того, такая структура может эффективно улавливать свет с помощью медленных фотонов или продлить время жизни неосновных носителей заряда за счет торможения их рекомбинации с помощью фотонной запрещенной зоны.

Основным недостатком солнечных элементов является низкий коэффициент оптического поглощения их материалов в красном и ближнем инфракрасном диапазоне.

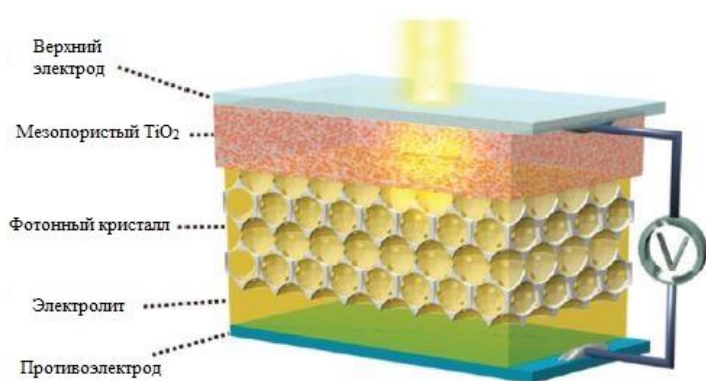


Рис. 33. Поперечное сечение фотонно-кристаллического сенсibilизированного красителем солнечного элемента [123]

Несколько групп работали над этим вопросом, используя различные подходы. Одно из решений состоит в том, чтобы вставить сильно рассеивающий слой с крупными частицами, хотя он усиливает сбор света, он делает солнечный элемент непрозрачным [122]. Другим решением является использование ФК или пористых брэгговских отражатели в качестве фотонных слоев с наличием фотонной запрещенной зоной [123]. Выбранная структура представляет собой многослойную систему, представленную в рис. 33. Эта конструкция обеспечивает эффективную сенсibilизацию красителя, пропитка электролита и сбор носителей заряда как из

мезопористого TiO_2 , так и из слоя ФК. Благодаря гладкой поверхности раздела слоев и электронному контакту между слоями сбор света в определенных частотах спектра был значительно увеличен за счет фотонной стоп-зоной ФК. Сложность этого метода заключается в том, чтобы самоорганизовать сферические частицы в структуру ФК слоя с предварительно нанесенным мезопористым TiO_2 без ущерба оптических свойств будущего материала. На данный момент существует различные подходы для достижение этой цели. Роль медленных фотонов в сенсбилизированных красителей солнечных элементов все еще остается спорной и требует дальнейшего изучения.

ФК также проявляют сильное влияние на излучение флуоресценции. В зависимости от относительного положения между максимумами эмиссии флуоресценции и минимумами стоп-зоны, ФК могут либо тормозить, либо усиливать эмиссию [124]. Усиленная эмиссия — это увеличение испускаемого света в результате комбинирование фотолюминесценции флуорофоров с фотонными стоп-зонами ФК, которые перекрывает длину волны излучения. ФК предоставляют расширенные возможности для управления излучением флуоресценции путем перекрытия фотонной стоп-зоны с энергией возбуждением и излучением флуорофоров. Хотя, как возбуждение, так и длина волны излучения могут быть усилены с помощью ФК. Механизм усиления флуоресценции внутри фотонно-кристаллической структуры представляет собой сложным процессом. Ли и его коллеги сообщили о 40-кратном усилении флуоресценции при использовании монолитных ФК в качестве оптического накопителя и 162 – кратном усилении флуоресценции при использовании фотонно-кристаллических гетероструктур [125]. Во всех исследованиях усиления флуоресценции с помощью ФК, флуоресцентный анализ (красители) вводятся в пустотах ФК путем пропитки или нанесением специальных покрытий. Однако способ введения флуоресцентных красителей в структуру фотонного кристалла и их влияние на результирующую интенсивность флуоресценции систематически не исследовались. Это возможно способствовали бы количественные сравнения между концентраций красителя и интенсивности сигнала. Для многих применений крайне желательно разработать более надежный, легкий, стабильный и экономически эффективный подход к введению красителя в структуру ФК, что имеет решающее значение для их использование. Например, во многих областях применения, такие как сенсорика, биохимические анализы, которое могут быть связаны с жидкой фазой. При этом важно иметь структуру стабильно прикрепленного красителя на поверхности пористых ФК. В работе [124] полистирольные сферические частицы разного диаметра (285, 300 и 310 нм) были химически модифицированы красителем родамином В и на основе данных частиц синтезировали ФК с разным положением фотонной стоп-зоны (рис. 34). Как показано на рис. 34а, спектр

фотолюминесцентного излучения родамина В перекрывало область стоп-зоны для трех образцов (285, 300 и 310 нм) по-разному. Влияние относительного положения между фотонной стоп-зоной и максимумом интенсивности излучения красителя представлено на рис. 34б. Излучение родамина В было усилено на краях фотонной стоп-зоной, особенно на синем краю, поэтому образец 310 нм с стоп-зоной в области 625 нм показал более сильное усиление (фактор усиление 230 раз, см. вставку на рис. 34б) по сравнению с образцов 285 нм с стоп-зоной в области 575 нм (120 раз).

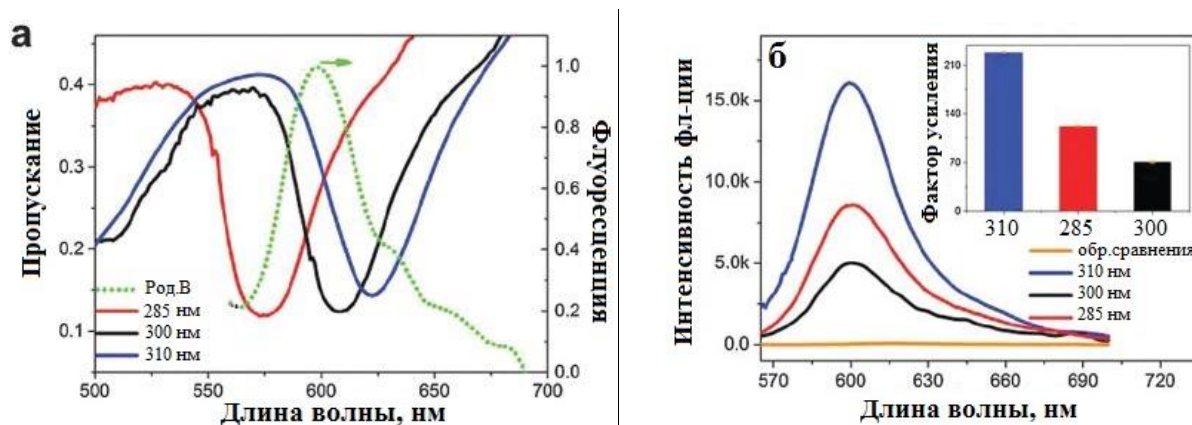


Рис. 34. (а) Нормализованные спектры пропускания модифицированных ФК и их (б) спектров флуоресценции. На вставке показано коэффициент усиления для полученных ФК относительно образца сравнения [124]

Фактор усиления определяли относительно эталонного образца – аморфная пленка полистирола (нагретого до плавления сферических частиц), которое далее была адсорбирована раствором красителя с концентрацией 10^{-2} моль/л. Наблюдается, что сигнал флуоресценции усиливается на краях фотонной стоп-зоной и подавляется внутри ее (фактор усиление 70 раз). Такой равномерный и стабильный метод введения флуорофора позволяет лучше контролировать содержание красителя в структурах ФК.

Другая направления связанное с усилением взаимодействием света с веществом ярко отражается во работах, где исследователи наблюдают интересные магнитооптические эффекты. Трехмерные магнитные фотонные кристаллы на основе опаловой матрицы с внедренными в их пустотах магнетитом (Fe_3O_4) и изучение оптических свойств композитных пленок (как при пропускании, так и при отражении в ближней инфракрасной и видимой областях спектра) исследуется в работе [126]. Сильное усиление полярного эффекта Керра и модифицированного эффекта Фарадея были обнаружены вблизи фотонной запрещенной зоны около 1,8 эВ. Неожиданно оказалось, что форма контура магнитного гистерезиса, измеренные магнитным круговым дихроизмом, зависят от длины волны света.

Наночастицы магнетита вводили в опаловую матрицу с помощью внешнего магнита. В работе [126] спектральное поведение эффекта Фарадея и магнитный круговой дихроизм в магнитном ФК согласуется с литературными данными об магнитооптическом эффекте Керра в чистом магнетите. Существует соответствие между спектральным поведением вращения Фарадея и эллиптичностью Керра, а также магнитной круговой дихроизм и вращением Керра из-за известной магнитооптической связи [127].

Кроме того, ФК также может быть использован для усиления светоотдачи, а также для получения высокого светового излучения, которое имеет решающее значение для светодиодной эмиссии. Светодиоды становятся все более привлекательной альтернативой обычным источникам света благодаря своим небольшим размерам, высокой эффективности и длительному сроку службы. Светодиоды непосредственно преобразуют электрическую энергию в свет, и с годами их эффективность быстро возросла, став сравнимой с эффективностью люминесцентных ламп, но, чтобы полностью использовать их потенциал для освещения следующего поколения, требуется дальнейшее повышение их квантовой эффективности. Эффективность светодиодов определяется двумя факторами: внутренней квантовой эффективностью, которая определяется как отношение числа инжектированных электронно-дырочных пар к числу генерируемых фотонов; и эффективность извлечения света, которая определяется как отношение числа генерируемых фотонов к числу, извлекаемых из устройства. Для максимальной эффективности светодиодов (близкой к 100 %) особенно важно повышение эффективности светоотдачи. Это связано с тем, что большая часть генерируемых фотонов остается внутри светодиода из-за полного внутреннего отражения на его поверхности, возникающего из-за большой разницы показателей преломления между полупроводником и воздухом [128]. Технологические достижения для высокоэнергетической технологии остро нуждаются в совершенствовании, и повышение эффективности извлечения света особенно важно. ФК могут даже выдавливать нежелательное излучение света с помощью фотонного запрещенной зоны и повышать эффективность извлечения света.

Также фотонный кристалл усиливает реакцию хемилюминесценции

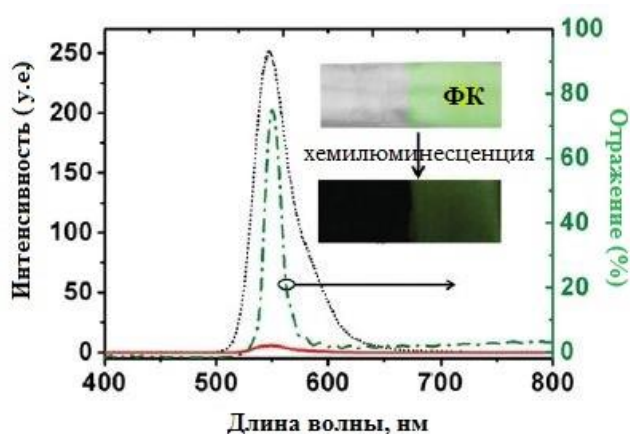


Рис. 35. Спектры хемилюминесценции реакционного раствора с (точечная линия) и без (сплошная линия) ФК и спектр отражения ФК (пунктирная точечная линия) [129].

[129]. На рис. 35 представлена увеличенная с помощью ФК интенсивность хемиллюминесценции. Система хемиллюминесценция была выбрана из-за ее устойчивого светоизлучающего свойства и поверхностной стабильности третичного бутанола, что было полезно для исследования его взаимодействия с ФК. Начальное окисление H_2O_2 /оксалата бис (2 карбопентилокси - 3, 5, 6 - трихлорфенил) приводит к получению четырехкольцевого высокоэнергетического промежуточного продукта, а затем энергия передается от промежуточного продукта к рубрену ($\text{C}_{42}\text{H}_{28}$). Возбужденный рубрен высвобождает энергию в виде кванта света. Здесь рубрен был использован в качестве флуоресцентной молекулы из-за его высокой квантовой эффективности. Его максимальная длина волны излучения составляла 547 нм, а концентрация была зафиксирована на уровне 10^{-4} М. В процессе реакции температура окружающей среды поддерживалась на уровне 18 °С. Фотография темного поля была ярким представлением эффекта усиления хемиллюминесценции, оптимизированным ФК. Стоп-зона ФК составляла в области 549 нм (рис. 35, пунктирная линия), что соответствовало длине волны хемиллюминесценции. Фотография ФК представлена ярко-зеленым цветом (рис. 35, вставка). С помощью флуоресцентного спектрометра была проведена количественная характеристика интенсивностей излучения хемиллюминесценции с ФК и без него. В качестве образец сравнения использовали интенсивность излучения от 20 мкл реакционного раствора. Результаты показали, что интенсивность максимальной длины волны излучения была увеличена в 44.9 раза (рис. 35, точечные и сплошные линии). Очевидное улучшение указывало на существование взаимодействия между ФК и хемиллюминесценции.

2.5. Перспективы применения ФК для усиления КР

Можно также ожидать значительного усиления комбинационного рассеяния (КР) в ФК структурах, однако эта проблема остается недостаточно изученной. Одна из причин связана с высокой степенью интереса ученых в отношении поверхностного усиленного спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS, или ГКР), основанного на плазмонных свойствах металлических наночастиц. Действительно, многие авторы использовали опалы и инвертированные опалы со внедренными в их порах металлические наночастицы для исследования в ГКР [130-133], но чаще рассматривали их только как подходящие подложки, игнорируя свойства фотонного кристалла. Но также имеются работы, где свойства ФК используются целенаправленно для усиления взаимодействия света с веществом. Причем все работы, где учитывают роль ФК на усилении КР обсуждают этот процесс различным путем. Некоторые авторы считают, что максимальное усиление возможно только тогда, когда

длина лазерного излучения рамановского спектрометра совпадает с краями фотонной запрещенной зоны. Например, в работе [134] были получены инвертированные ФК с разным спектральным положением ФЗЗ для усиления КР. Полученные образцы авторы обозначали следующим образом: 225, 260, 295 и 350 нм в соответствии диаметрами частиц (см. рис. 36). РЭМ изображение поверхности полученных образцов приведено на рис. 36 (а-г). Как показано на вставках в рис. 36, инвертированные опалы из TiO_2 ярко отражают разные цвета в зависимости от их периода (диаметры пора). Для определения положения запрещенных зон были измерены спектры отражения от полученных образцов (рис. 36д). Фотонные запрещенные зоны для образцов TiO_2 -350, 295, 260 и 225 составляли около 650, 530, 470 и 420 нм соответственно [134].

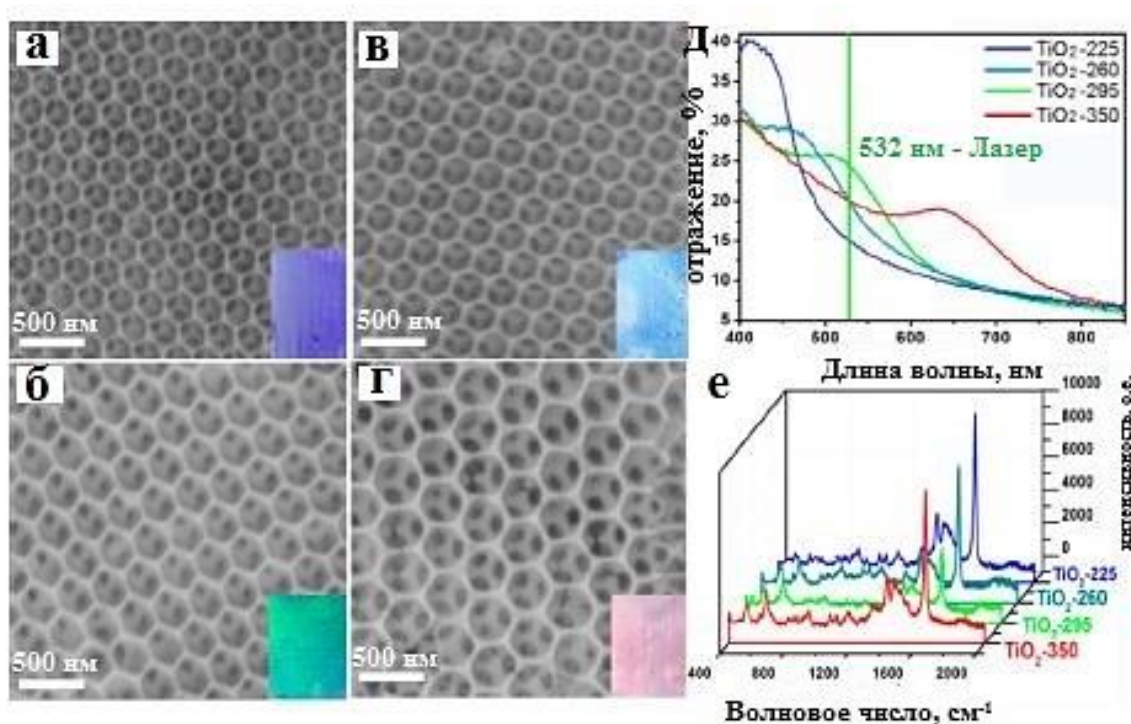


Рис. 36. (а-г) РЭМ-изображение поверхности инвертированных ФК на основе TiO_2 (обозначены как: TiO_2 - 225, TiO_2 -260, TiO_2 -295 и TiO_2 -350, соответственно). На вставках показано фотографии пленок ФК под белым светом. (д) Спектры отражения полученных инвертированных опалов. (е) Спектры КР от адсорбированного красителя ($C=10^{-5}$ М) в порах инвертированного ФК из TiO_2 [134]

Положения запрещенной зоны, очевидно, хорошо совпадают с цветами инвертированных опаловых подложек. Длина волны применяемого в данном исследовании лазера составляет 532 нм, который располагается в центре фотонной запрещенной зоны подложки TiO_2 -295 и на краю фотонной запрещенной зоны подложки TiO_2 -225. Авторы

считают, что световой поток должен быть подавлено в случае TiO_2 -295 из-за фотонной запрещенной зоны и усилено в случае TiO_2 -225 из-за медленного светового эффекта [134]. Хотя ФЗЗ у них около 5-10 %. Многие другие авторы не согласились бы, что такая слабая стоп-зона может полностью подавливать свет. Спектры КР света от адсорбированного красителя с концентрацией 10^{-5} М на различных подложках, показаны на рис. 36е. Изменение интенсивности, которые наблюдается, связано с влиянием спектральной позиции фотонной стоп-зоны. Образцы TiO_2 -225 и TiO_2 -295 показывают самую высокую и самую низкую чувствительность соответственно. Авторы объясняют данный эффект таким образом, что в случае TiO_2 -225 многократное рассеяние света максимизируется из-за медленного светового эффекта, приводящего к наибольшей интенсивности спектра КР. Снижение эффекта ФЗЗ в других образцах следует отнести к ослаблению взаимодействия света с веществом при отсутствии медленного светового эффекта, а самую низкую чувствительность проявлял подложка TiO_2 -295, где ее запрещенная зона было расположено близко к длине волны лазерного излучения. В данном случае по мнению авторов распространение света в материале значительной степени подавляется из-за ФЗЗ. Авторы смогли усилить сигнал КР в 1.5 раз с помощью ФЗЗ. Такой низкой значение усиление для данных инвертированных ФК может быть связано с низким значением пика фотонной стоп-зоны (5-10%) и следовательно низкое структурное совершенствование в исследуемых образцов.

2.5.1. Усиление вынужденного КР с помощью ФК

С появлением лазеров и развитием методов спектрального анализа, метод КР света стал широко применяться для характеристики молекулярных структур и определение частот колебаний атомов в различных типах молекулах и кристаллов. Использование для решения такого рода задач спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) сталкивается с трудностями регистрации спектров СКР от малого количества вещества из-за чрезвычайно малого значения эффективного сечения СКР ($\sigma \sim 10^{-28}$ см²) [135]. Увеличение эффективного сечения σ комбинационного рассеяния наблюдается для процессов резонансного комбинационного рассеяния (РКР), реализующихся при приближении частоты возбуждающего излучения к полосе поглощения молекулы или кристалла. Одним из препятствий для практического использования РКР является трудность плавной перестройки частоты лазерной генерации в коротковолновой области спектра (вблизи полос поглощения молекул и кристаллов), а также мешающий фон резонансной фотолюминесценции, сравнимый по интенсивности с резонансным комбинационным рассеянием. Весьма перспективной для повышения интенсивности

комбинационного рассеяния является реализация условий для наблюдения вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в комбинационно-активных средах [135]. Такой эффект наблюдается в том случае, когда в качестве возбуждающего излучения используются квазимонохроматические лазерные импульсы большой мощности (так называемые гигантские импульсы) наносекундной или пикосекундной длительности. Когда достигается порог ВКР, то происходит так называемое «возгорание» одного или несколько комбинационных спутников. В таком случае интенсивность ВКР сигнала будет сопоставим с интенсивностью накачки, что позволяет исследователю идентифицировать спектры и проводить анализы. Однако порог наблюдения ВКР пиков оказывается достаточно высоким (более 100 МВт/см^2), которое затрудняет использование данного метода для проведения анализа небольшого количества комбинационно-активных веществ. Основные исследования ВКР до сих пор проводились в длинных кюветах для большого объема анализируемой среды.

Одним из способов понижение порога ВКР является использование специальных сред с пространственной модуляцией диэлектрической проницаемости на масштабе, соизмеримом с длиной волны излучения накачки, – т.е. фотонные кристаллы [136]. Соответственно если частота возбуждающего излучения (в частном случае лазеров) или КР приближаются к краям фотонной запрещенной зоны (или стоп-зоны), теория предсказывает резкое увеличение вероятности процессов СКР, а также понижение порогов для наблюдения различных нелинейно-оптических процессов, включая ВКР. В результате численного моделирования для одномерного ФК было предсказано понижение порогов ВКР почти на порядок. Аналогичные одномерные структуры могут быть использованы для повышения эффективности генерации антистоксовой компоненты ВКР, интенсивность которой в обычных условиях существенно ниже интенсивности соответствующей стоксовой компоненты при СКР. В работе [137] было показано, что в двумерных и трехмерных ФК эффект резкого возрастания спектральной плотности энергии электромагнитного поля вблизи поверхности ФК имеет место в том случае, когда частота электромагнитной волны попадает непосредственно в область стоп-зоны.

Исследования ВКР в трехмерных ФК, на основе опаловых матриц из диоксида кремния и пропитанных молекулярными жидкостями, с использованием в качестве возбуждающего излучения пикосекундных и наносекундных лазерных импульсов большой интенсивности проводились ранее в работах [138, 139]. Но в данных работах спектры ВКР снимались только при нормальном падении лазера на поверхности ФК, т.е. не было продемонстрировано угловая зависимость интенсивности ВКР от положение фотонной стоп-зоной. Далее этим же автором, но чуть по позже было установлено закономерностей

снижения порога ВКР в молекулярных жидкостях, введенных в порах трехмерного ФК опалового типа на основе плотноупакованных микросферах SiO_2 , при изменении геометрии эксперимента с обеспечением плавной перестройки спектрального положения стоп-зоны глобулярного фотонного кристалла путем варьирования углов падения возбуждающего излучения на поверхность ФК и отражения ВКР- излучения от этой поверхности [140].

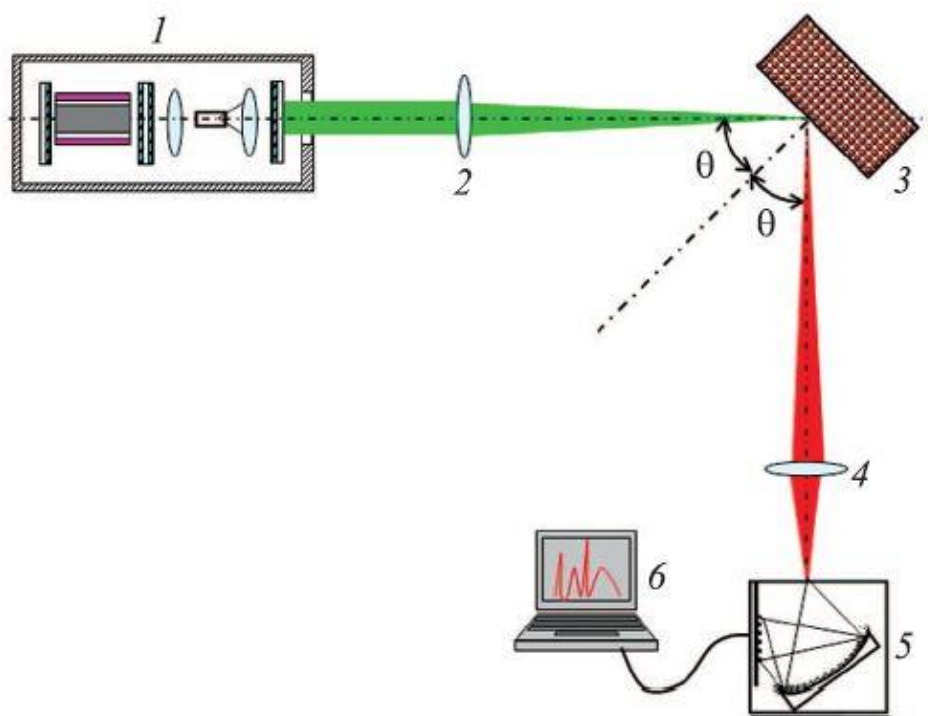


Рис. 37. Схема экспериментальной установки для возбуждения ВКР в жидкостях, введенных в порах ФК: 1 – лазер, 2 – линза, фокусирующая излучение на образец, 3 – образец, 4 – линза, фокусирующая отраженное излучение на щель спектрометра, 5 – спектрометр, 6 – компьютер [140]

Специальная схема установки для наблюдения спектров ВКР в жидкостях, пропитанных в порах ФК, представлена на рис. 37. Возбуждение ВКР осуществлялось с помощью второй оптической гармоники (532 нм) лазера YAG: Nd³⁺ (1), генерируемой в виде импульсов длительностью 10 нс с энергией в каждом импульсе 7 мДж, следующих с частотой повторения 10 Гц. При фиксированном значении интенсивности накачки были зарегистрированы спектры зеркально отраженного от образца излучения для различных углов падения (10^0 – 70^0). При возрастании угла падения θ возбуждающего излучения на поверхность (111) ФК в соответствии с законом Брэгга-Снелла спектральное положение стоп-зоны смещалось в сторону коротких длин волн (рис. 38а). При определенном угле падения θ_s оно приближалось к значению частоты возбуждающего излучения. На рис. 38

(б-в) показана динамика изменения спектрального распределения излучения в спектрах ВКР при изменении угла θ для опаловых матриц, заполненных бензолом и сероуглеродом. Как видно из рис. 38б и 38в, при определенных углах падения (критических) θ_s (40° для бензола и 60° для сероуглерода) наблюдается резкое возрастание интенсивности ВКР, которое свидетельствует о результате эффекта фотонной стоп-зоны. При этом в спектре возникает несколько стоксовых и один антистоксовый пик.

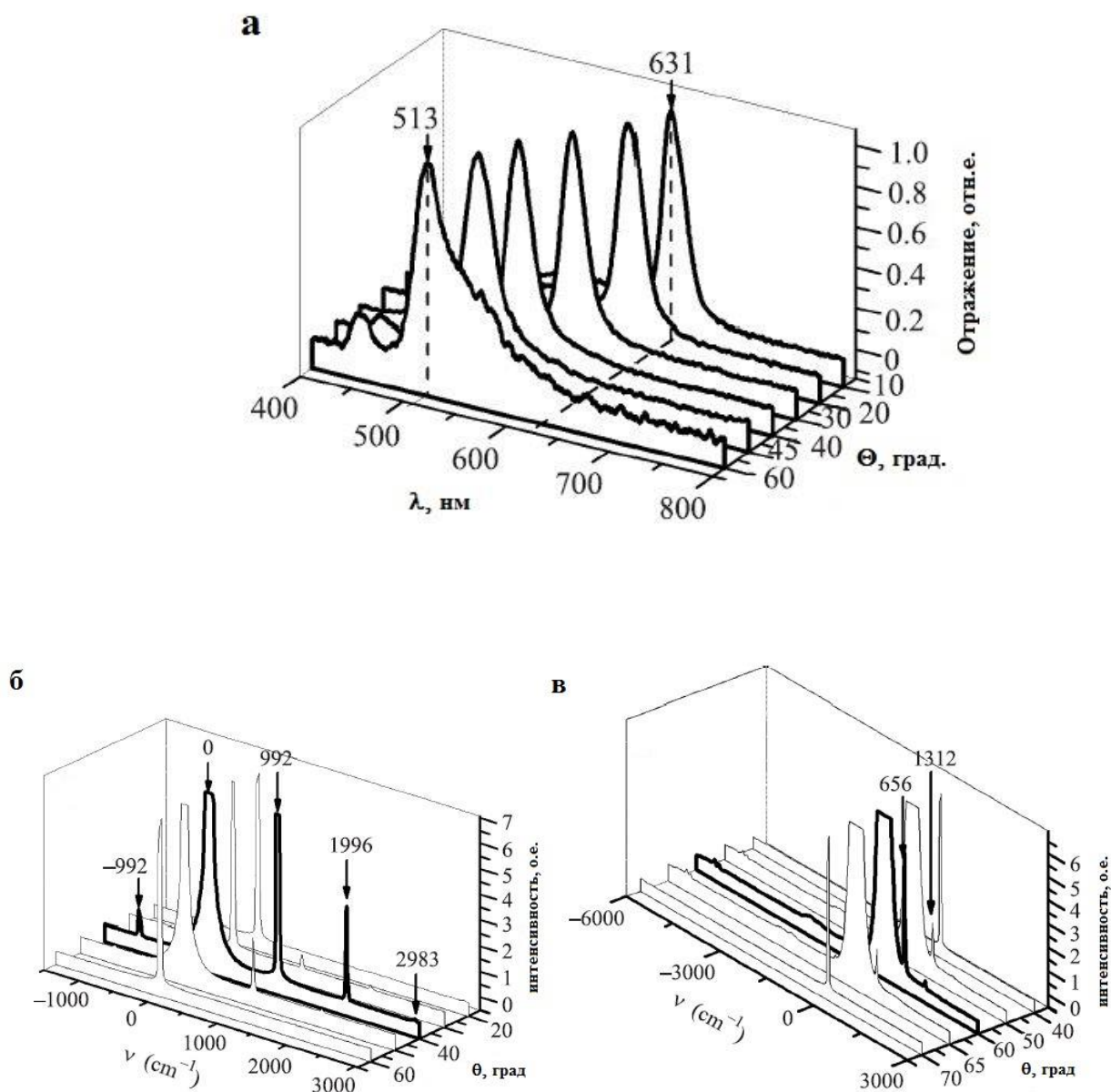


Рис. 38. (а) Спектры зеркального отражения от поверхности (111) стоп-зоны ФК, поры которого заполнены сероуглеродом, при различных углах падения. (б) Спектры ВКР в ФК, заполненных бензолом и (в) сероуглеродом при различных углах θ зеркального отражения от поверхности (111). Интенсивность накачки 0.12 ГВт/см^2 для бензола и 0.14 ГВт/см^2 для сероуглерода [40]

При удалении от критического угла θ_s интенсивность ВКР резко падала. Пороговое значение интенсивности накачки, соответствующее появлению в спектре излучения первой стоксовой компоненты в обоих анализах при угле, равном θ_s , составляло 0.09 ГВт/см^2 в бензоле и 0.07 ГВт/см^2 в сероуглероде. Максимальная эффективность преобразования излучения накачки в излучение ВКР по энергии для бензола составила 4 % для угла 40° , а для сероуглерода – 9 % для угла 60° . Т.е. авторами данной работе [140] впервые было продемонстрировано зависимость интенсивности ВКР от угла падения в фотонно-кристаллических матрицах с исследуемым аналитом. Но в случае СКР на данный момент такие экспериментальные работы в научном сообществе отсутствуют.

2.5.2. Дополнительное усиление ГКР с помощью ФК

Структура ФК представляет собой очень подходящий и эффективный шаблон для изготовления подложек в ГКР. Видимо из-за этого большинство авторов не обращают особое внимание на свойства ФК, рассматривая их как обычную пористую матрицу для создания различных композитных материалов. Кроме того, сложный процесс изготовления таких композитных материалов и создания «горячих точек» в матрицах ФК делают направлению привлекательным и требуют много усилий для исследования.

В работе [141] авторы изготовили гибридные фотонно-плазмонные подложки со значительным усилением ГКР путем напыления серебра на химически гидрофобизированные поверхности трехмерного ФК. Напыляли разное количество серебра на гидрофобном поверхности ФК на основе плотноупакованных сферических частиц кремнезёма (рис. 39). Кроме того, создаются микрочипы на основе этих гибридных подложек, позволяющие осуществлять микродетекцию и дополнительно снижать предел обнаружения концентрации за счет супергидрофобной поверхности. Поверхностная концентрация серебра показала значительное влияние на спектры отражения гибридного ФК (рис. 39 а-е). По мере увеличения количества серебра на поверхности ФК его стоп-зона деградирует. Диаметры сферических частиц SiO_2 в трехмерном ФК опалового типа составляли 242 нм и фотонная стоп-зона лежит в области 526 нм. Дальнейшее осаждение серебра привело к исчезновению свойства ФК, где в спектрах отражения отражение слоя серебра доминировала над отражением фотонного кристалла, так как свет не может пройти через слой серебра. Активность ГКР подложек сильно зависела от морфологии и оптических свойств гибридных ФК. Для оценки усилительных характеристик гибридных подложек были измерены спектры ГКР на полученных образцах после высушивания на воздухе капли водного раствора метиленового синего (раман активного вещества) концентрацией 10^{-6} М . Как видно из рис. 39ё в случае частичной напыления серебром (29

мкг/см²) наблюдается наибольшее усиление, где заметны все пики красителя. Авторы этот эффект объясняют таким образом, что именно в данной концентрации серебра синергетический эффект в гибридной подложке максимален. Авторы это связывают с тем, что система имеет достаточную прозрачность для фотона чтобы проходил через слой серебра, и в результате максимизирует взаимодействие света с веществом с помощью своей стоп-зоны. При более высоких концентрациях серебра возникли ограничения для фотонов, и усилительная составляющая от фотонной стоп-зоны исчезли полностью.

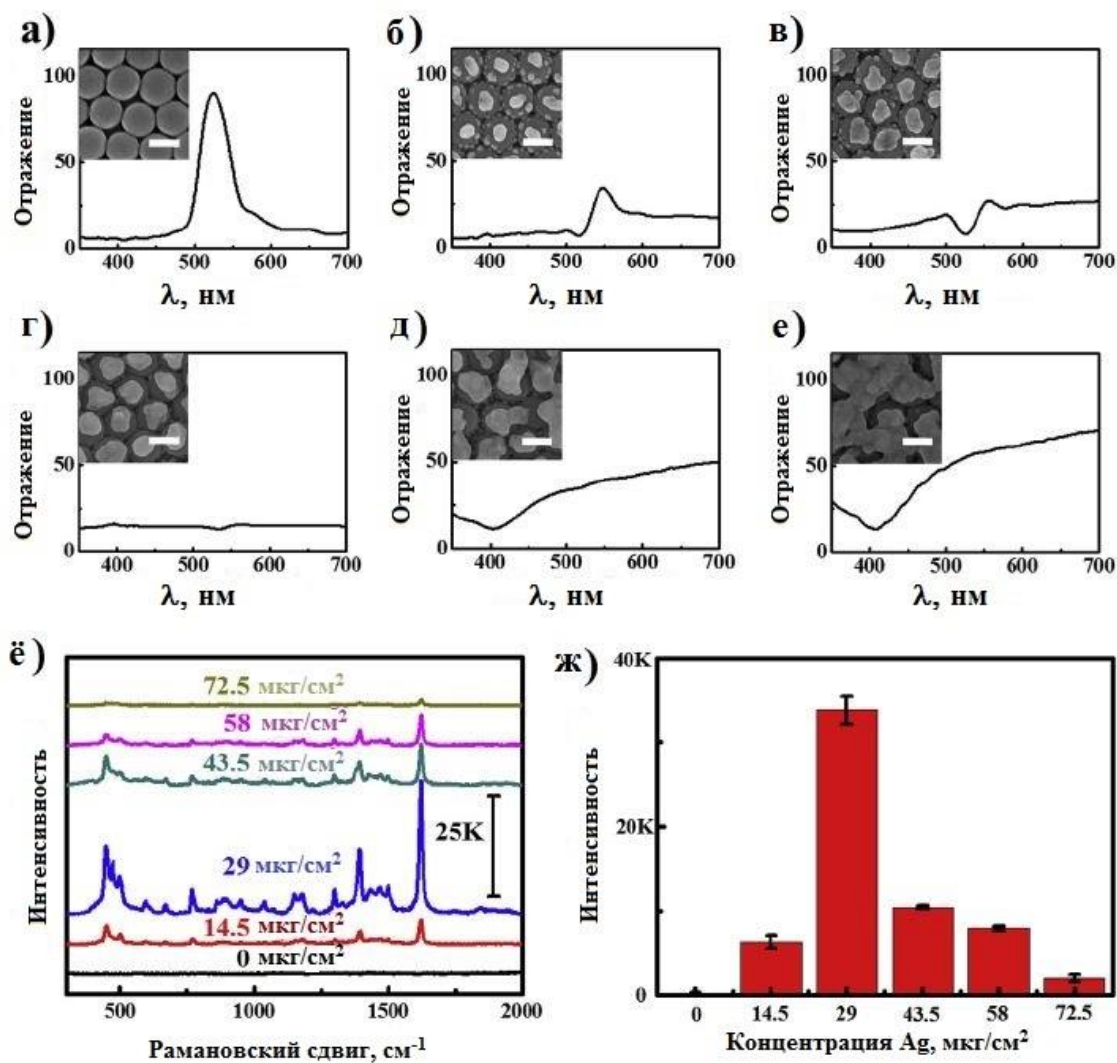


Рис. 39. (а-е) Спектры зеркального отражения от поверхности гибридных подложках с разными концентрациями Ag: 0; 14.5; 29; 43.5; 58 и 72 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ соответственно. Вставка: соответствующие РЭМ-изображение поверхности гибридных образцов. Шкала: 200 нм. (ё) Спектры КР от метиленовой синей концентрации 10^{-6} М поглощённого гибридным подложкам с разных поверхностных концентраций серебра и их (ж) интенсивность КР при 1625 cm^{-1} в зависимости от количества Ag [141]

Би и его коллегами были синтезированы композитные сферические частицы на основе полистирола/серебро типами ядро оболочка и трехмерных ФК на их основе [142]. Ими были сделаны выводы, что содержание наночастиц Ag и положение фотонной стоп-зоной ФК подложки являются ключевыми факторами, определяющими эффект ГКР. Предел обнаружения для исследуемым аналитом был достигнут около 10^{-8} М. Также у них пленки были однородные, без дефектные и наблюдались более воспроизводимые результаты относительно серебрянных наночастиц без наличия ФК матрицы.

Совсем недавно было опубликовано работа по созданию активных ФК подложек с поверхностным усиленным комбинационным рассеянием с учетом дополнительной усиление за счет фотонной запрещенной зоны [143]. В этой работе с целью углубление фотонной стоп-зоной в видимом диапазоне, дополнительно внедрились наночастицами Ag в цилиндрических порах ФК на основе анодного оксида алюминия (АОА) для получения гетероструктурные ФК на основе Ag@АОА. ГКР подложки изготавливаются с использованием специально разработанной периодической формы волны напряжения–времени и технологии вакуумного термического испарения, которые имеют крупномасштабную высокоупорядоченную структуру нанопор, перестраиваемую высококачественную множественную фотонной стоп-зоной [143].

УФ–видимые спектры пропускания одномерных ФК на основе АОА до и после внедрения наночастиц Ag приведено на рис. 40.

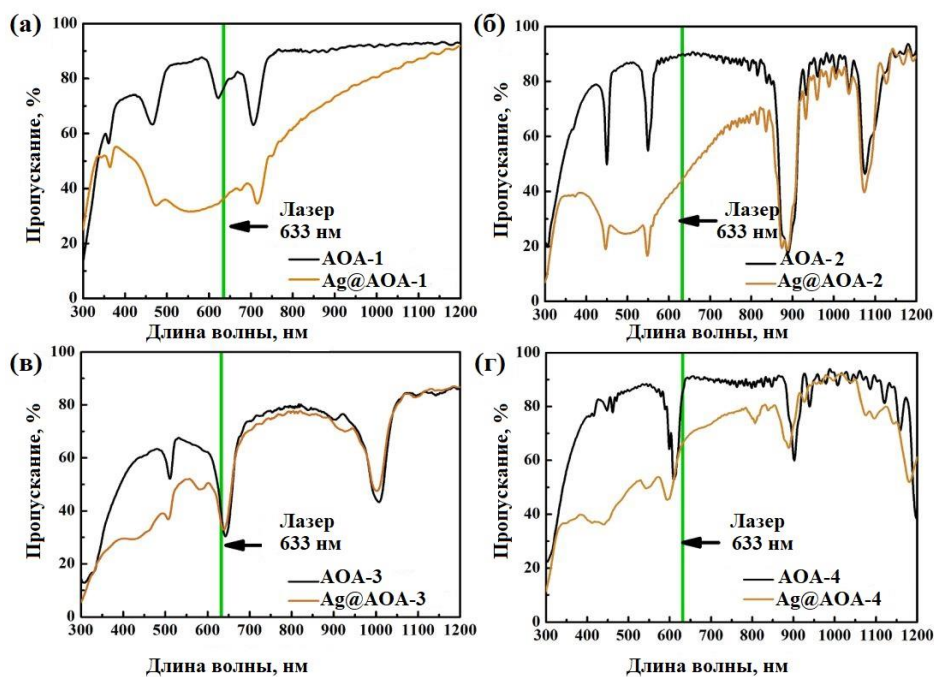


Рис. 40. Спектры пропускания в УФ–видимом диапазоне АОА и Ag@АОА с различным количеством ФЗЗ в диапазоне поглощения ППР наночастиц серебра: (а) четыре, (б, в) два, (г) один [143]

Осаждение наночастиц Ag на стенках пора АОА значительно снижает коэффициент пропускания из-за сильного поглощения света, индуцированного поверхностным плазмонным резонансом (ППР) в видимом диапазоне, но не влияет на положения ФЗЗ. Основываясь на механизме физического усиления ГКР, усиление ППР наночастиц Ag очень важно для результирующего усиления. Когда свет, попадает на поверхности Ag@АОА, где его частота совпадает с центром ФЗЗ, одна часть падающего света поглощается наночастицами Ag для увеличения ППР, другая часть проходит через слой наночастиц Ag и входит в композит, а затем отражается обратно за счет ФЗЗ к наночастицам Ag, что еще больше увеличивает ППР. Из рис. 40а видно, что четыре пика ФЗЗ в видимой области спектра приводят к самому широкому диапазону сильного поглощения, индуцированного ППР наночастиц Ag. С уменьшением количества пиков ФЗЗ в видимом диапазоне, поглощение ППР становится относительно слабым. Кроме того, если посмотреть на рис. 40б и рис. 40в, то можно увидеть, что два пика ФЗЗ в видимом диапазоне уширяют пика поглощения ППР наночастиц Ag и соответственно более сильное поглощение ППР для длины волны падающего света 633 нм (рис. 40в).

Активность ГКР сильно зависит от структуры поверхности и оптических свойств подложек. Очевидно, что введение нескольких ФЗЗ и их сопоставление с падающим светом выгодно для повышения ГКР (рис. 41).

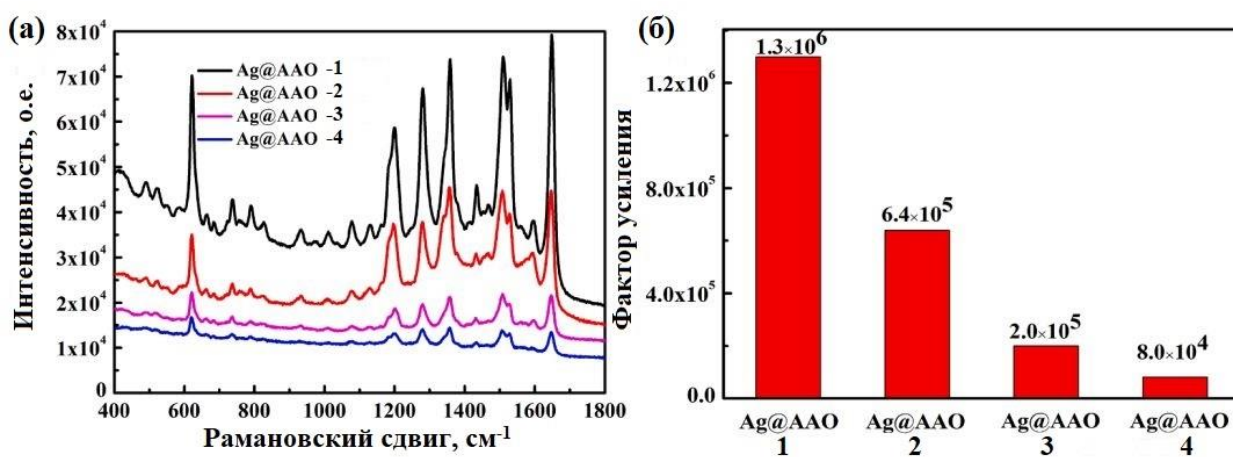


Рис. 41. (а) Спектры комбинационного рассеяния 10^{-5} М родамина, адсорбированного на поверхности Ag@АОА с различным количеством ФЗЗ в диапазоне поглощения ППР наночастиц серебра. (б) Факторы усиления сигналов ГКР молекул родамина на всех видах подложек [143]

Ag@АОА-4 ФК показывает относительно слабый сигнал ГКР для аналита (родамин), что указывает на ограниченное усиление ФК с одним пиком ФЗЗ в диапазоне поглощения

ППР наночастиц серебра. Кроме того, максимальное усиление сигнала ГКР наблюдается для Ag@AAO-1 с четырьмя ФЗЗ в диапазоне поглощения ППР наночастиц серебра, что указывает на то, что увеличение количества ФЗЗ может значительно усилить сигнал ГКР. Для дальнейшего количественного описания ГКР подложек Ag@AOA коэффициент усиления (EF) рассчитывается по следующему уравнению [144]:

$$EF = \frac{I_{ГКР}/N_{ГКР}}{I_{0.с.}/N_{0.с.}}$$

где $I_{ГКР}$ и $I_{0.с.}$ представляют измеренные интенсивности рамановского сигнала от самого интенсивного пика (1648 см^{-1}) родамина на подложке Ag@AOA ФК и Si соответственно, $N_{ГКР}$ и $N_{0.с.}$ — это числа молекул родамина на ГКР подложке и на Si подложке соответственно. Расчетные значения EF сигналов ГКР от роданмина на всех подложках ФК на основе Ag@AOA показаны на рис. 41б. По сравнению с $EF - 8 \times 10^4$, для Ag@AOA-4 ГКР подложкой с одним пиком ФЗЗ и $EF - 1,3 \times 10^6$ для Ag@AOA-1 ГКР подложкой с четырьмя пиками ФЗЗ, второй усиливает сигнал ГКР сильнее почти на два порядка. Т.е. за счет ФЗЗ можно дополнительно в 100 раз усиливать сигнал комбинационного рассеяния от молекулярных проб.

2.6. Заключение

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что создание материалов с фотонно-кристаллическими свойствами и нанокompозитов на их основе является перспективным направлением в области новых материалов для оптоэлектронных устройств и сенсоров. На фоне большого числа работ по подобным применениям ФК и нанокompозитов на их основе остаются недостаточно исследованными свойства ФК и их роль в сенсорных устройствах. В большинство работ не оцениваются чувствительность ФК сенсоров по отношению той или иной исследуемой жидкости и воспроизводимость результатов измерений. Стоит отметить, что гибкие ФК сенсоры со структурой инвертированного опала, удобные в изготовлении и способные работать при комнатной температуре без дополнительных энергозатрат, также остаются малоизученными. Большим преимуществом колориметрических сенсоров состава жидкостей на основе ФК является то, что информация может быть считана с них по изменению цвета без подключения к электрическим сетям. Интерес к визуальному контролю состава жидкостей и газов с помощью ФК связан с его простотой в сравнении с другими методами, такими, например, как рефрактометрические, которые требуют применения дорогостоящих приборов.

Также важным направлением можно считать миниатюризацию ФК полезную для применений в области микроэлектроники и сенсорики. Методы синтеза микроскопических ФК на данный момент достаточно ограничены и нуждаются в новых разработках и исследованиях в этой области. Таким образом, существует критическая потребность в простом, быстром и легко контролируемом подходе к изготовлению микроструктурированных ФК. Изучение сенсорных свойства микроскопических ФК не так легко, поэтому информации в данной области не так много. Сравнение сенсорного отклика микроскопических и макроскопические ФК является на данный момент интересным и малоизученным вопросом.

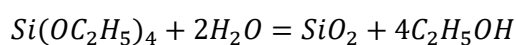
До сих пор не были достаточно изучены зависимости интенсивности спонтанного КР от спектрального положения фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ). Существует ряд разногласий в интерпретации результатов по зависимости сигнала КР от положения ФЗЗ. На данный момент достаточно мало работ, где ФК без плазмонных наночастиц использовали в качестве усилителей сигнала КР. Больше работ имеется по композитным (с металлическими наночастицами) пленкам опалового типа и их применению для усиления сигнала ГКР, но при этом многие авторы акцентируют внимание на их пористости, а не на их ФК свойствах. В противоположность этому нам представляется важным изучение оптических свойств композитных ФК с разным положением фотонной стоп-зоны. Развитие знаний о свойствах ФК и композитов на их основе будет способствовать созданию новых классов материалов для перспективных практических применений в сенсорике, микроэлектронике, технологиях улавливания солнечной энергии и смежных областях.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Синтез фотонных кристаллов

3.1.1. Синтез монодисперсных сферических частиц SiO_2

Синтез сферических наночастиц диоксида кремния (SiO_2 -зародыши) провели реакцией гидролиза тетраэтилового эфира ортокремниевой кислоты - $Si(C_2H_5O)_4$ (тетраэтоксисилан – ТЭОС, 99%, Aldrich) в этиловом спирте (C_2H_5OH , 95%) с добавлением гидроксида аммония (NH_4OH , 25%) в качестве катализатора (одностадийный метод Штобера [18]). Суммарная реакция гидролиза ТЭОС-а в присутствии гидроксида аммония выглядит следующим образом:



Затем проводили доращивание зародышей SiO_2 по методике, описанной в работе [145]. С этой целью приготовили раствор из 20 мл раствора зародышей, 80 мл - C_2H_5OH и 8-10 мл NH_4OH . Далее через каждые 10 минут добавляли постепенно увеличивающиеся порции (по геометрической прогрессии) ТЭОС, начиная с 0.01 мл (удвоение объема коллоидных частиц – за 1 час, удвоение диаметра – за 3 часа), пока не достигали желаемого диаметра частиц. Доращивание проводили при комнатной температуре. В некоторых случаях последние стадии доращивания проводили при температуре 40 – 50 °С, для того чтобы избежать образования вторичных зародышей. Периодически, для недопущения агрегации частиц, разбавляли раствор спиртом, поддерживая концентрацию SiO_2 менее 5 г/л. Выработанный алгоритм доращивания в работе [145] позволяет однозначно привязать диаметр – D синтезируемых сферических частиц со временем их выращивания из зародышей (рис. 42) в соответствии с формулой (1):

$$D = D_0 * 2^{\frac{t}{3}} \quad (1)$$

где D_0 – диаметр исходных зародышей, t – время выращивания (в часах). Соответствующие зависимости для двух разных D_0 показаны на рис. 41а прямыми линиями. Поскольку в процессе выращивания новые слои диоксида кремния равномерно растут на всех частицах, то имеющийся изначальный разброс диаметров зародышей возрастает незначительно. Относительное стандартное отклонение диаметров от среднего значения при этом непрерывно снижается (рис. 42б). При диаметре выращенных сферических частиц более 200 нм данный метод позволяет воспроизводимо получать стандартное отклонение не более 5% даже при использовании зародышей со сравнительно большой дисперсией (рис. 42б). Таким образом, ступенчатое добавление ТЭОС в раствор в процессе

выращивания коллоидных частиц SiO_2 приводит к структуре шара в виде центрального плотного ядра и менее плотных сферических концентрических оболочек. Каждая ступень (цикл) роста образует нарощую оболочку с двухуровневой системой пор толщиной, определяемой массой используемого ТЭОС, которая заканчивается плотным тонким слоем первичных частиц SiO_2 . Этот слой сглаживает поверхность двухуровневой оболочки, и поверхность шара в конце каждого цикла выглядит гладкой с шероховатостью в несколько нм.

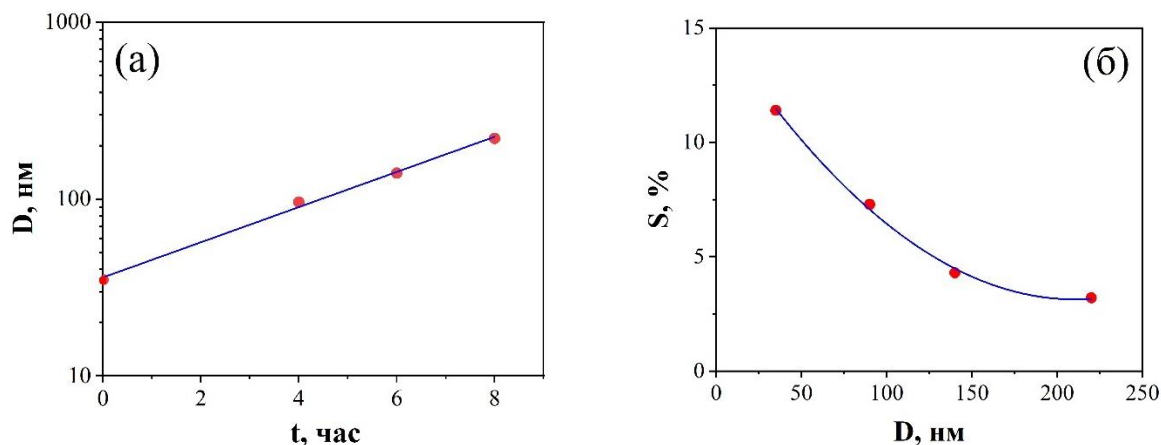
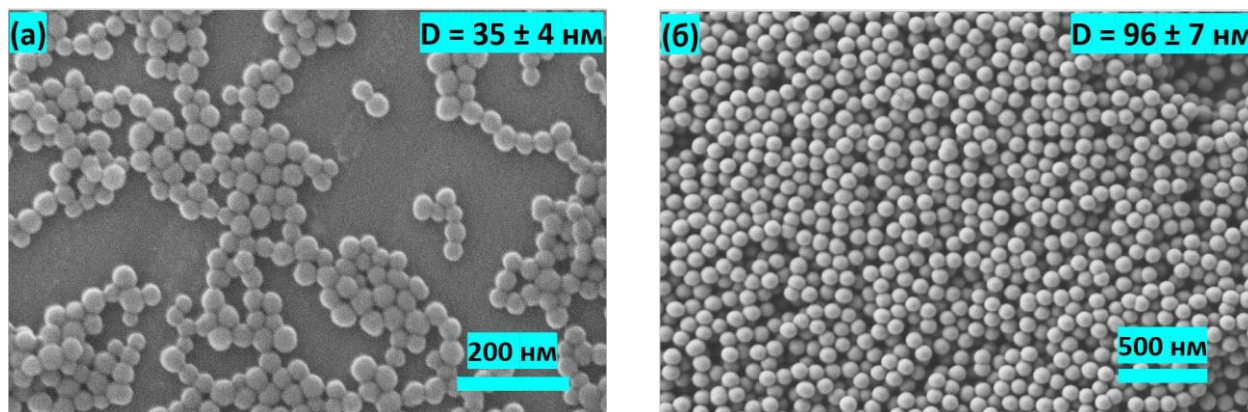


Рис. 42. (а) Зависимости среднего диаметра наночастиц SiO_2 (D) от времени доращивания для одного из серий полученных образцов; (б) Зависимость относительного стандартного отклонения диаметров наночастиц от их среднего диаметра (D) для той же серий образцов.

Наноразмерные частицы SiO_2 характеризовались средним диаметром 30 – 35 нм (D_0 - зародыши) и стандартным отклонением 3 – 4 нм. Далее, чтобы снизить стандартное отклонение (S) от среднего провели доращивание зародышей до нужного размера методом разработанное в работе [145]. На рис. 43 приведены РЭМ изображение полученных сферических частиц SiO_2 после разной времени доращивание (0, 4, 6, 8 часов: рис. 43а-г соответственно).



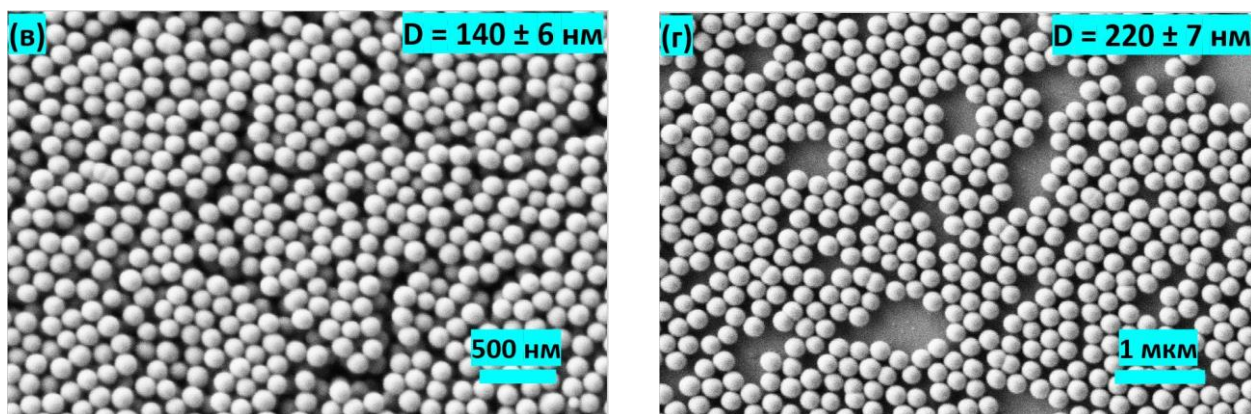


Рис. 43. РЭМ изображение синтезированных сферических частиц SiO_2 разного диаметра при разной времени доращивание: а) 0; б) 4 часа; в) 6 часа и г) 8 часов многоступенчатым методом.

Динамическое рассеяние света (ДРС) измеряет зависящие от времени интенсивности флуктуаций рассеяния, которые возникают при случайном броуновском движении частиц. Коэффициент диффузии и информация о размере частиц могут быть получены из анализа этих флуктуаций. В частности, этот метод обеспечивает возможность измерения размерных и дзета-потенциальных характеристик. В таблице. П1 (в приложение) представлены кривые распределения частиц по размерам, полученные методом динамического светорассеяния для частиц SiO_2 , доращивавшихся в течении различного периода времени.

3.1.2. Получение фотонно-кристаллических пленок опалового типа

Для получения ФК опалового типа на основе плотноупакованных сферических частиц SiO_2 мы воспользовались так называемым методом вертикального осаждения [48]. Для упорядочения сферических частиц данным методом в водно-спиртовой раствор с концентрацией коллоидных частиц 3 - 5 г/л, содержанием воды от 6 до ~ 10 об. %, вертикально помещали тонкую стеклянную подложку (24x24x0,4 мм, Menzel-Glaser), тщательно очищенную сначала этанолом, а потом ацетоном. При этом на границе раздела сред «жидкость-воздух-подложка», образуется мениск, в который коллоидные частицы втягиваются под действием капиллярных сил. Осаждение сферических частиц проводили при комнатной температуре $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при 46 % влажности воздуха.

3.1.3. Получение микроструктурированных ФК

Прерывистое движение мениска (при низкой концентрации коллоидных частиц при вертикальном осаждении) во время испарения жидкости приводит к образованию полосчатой микроструктуры (микроструктурированные ФК). Для получения полосчатой

пленки опалового типа осаждение проводили при более высоких температурах: 31, 32, 34, 37, 41, 45 и 50 °С методом вертикального осаждения. Температура с 31 до 50 °С поддерживалась с помощью сушильной печи FED 53 (BINDER) с точностью ± 1 °С для $t = 31 - 41$ °С и ± 2 °С для $t = 45, 50$ °С. Система вентиляции шкафа была выключена во избежание связанных с ней вибраций и колебаний воздуха. Скорость осаждения варьировалась от 1.6 мм/день для $t = 27$ °С до 11.0 мм/день для $t = 50$ °С. Осаждение на всех экспериментах было проведено в одинаковых цилиндрических стаканах объемом 400 мл. Концентрация коллоидного раствора для получения микроскопических ФК варьировалась от 0.2 до 1.3 г/л. Также в ходе работы были получены интересные микроструктуры, состоящие из параллельных полосок ФК в двух направлениях (двумерные матрицы ФК).

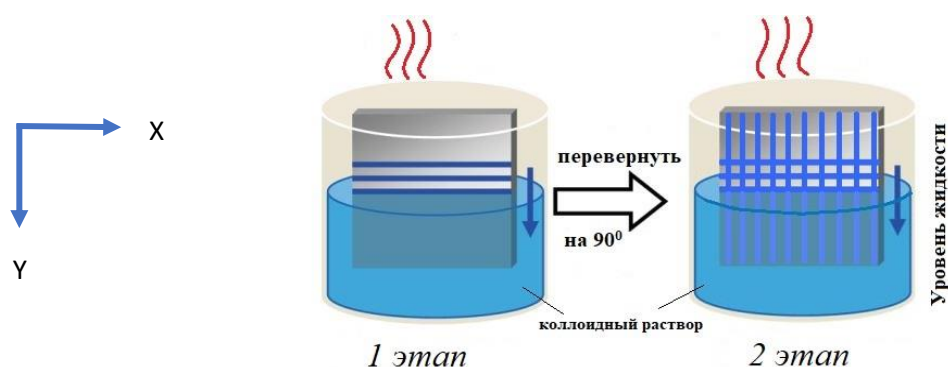


Рис. 44. Схематическая иллюстрация двухэтапного метода самосборки для изготовления двумерных матриц ФК.

Схематическое изображение метода получения сеточно-микроскопических ФК показано на рис. 44. На первом этапе стеклянную подложку погружали в суспензию для получения полосчатого ФК на основе коллоидных частиц. На втором этапе подложку с полосчатой структурой поворачивали на 90° и снова погружали в суспензию (рис. 44). В данном случае период полосок в двух направлениях (X, Y) зависит от условий осаждения (температура, концентрация раствора, состав раствора и т.д.) на этих двух стадиях осаждения.

3.1.4. Получение инвертированных ФК на основе ЕТРТА

Ранее полученные опаловые пленки ФК использовали в качестве темплата для синтеза инвертированных ФК. Инвертирование опаловых пленок можно разделить на три основных этапа: 1) пропитка опаловой пленки жидким мономером – этоксилат триметилпропан триакрилат (ЕТРТА, Sigma-Aldrich), с добавкой примерно 2 вес. % фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (2-НМРР, Sigma-Aldrich), путем капиллярного

поднятия жидкости в зазор (около 40 мкм), образованное двумя стеклянными подложками прикреплёнными двусторонним скотчем (сэндвич-метод); 2) фотополимеризация ЕТРТА с помощью УФ-облучения и 3) удаление сферических частиц SiO₂ травлением 8 об. % HF в течение 1 мин [146, 147]. Схема синтеза приведена на рис. 45.

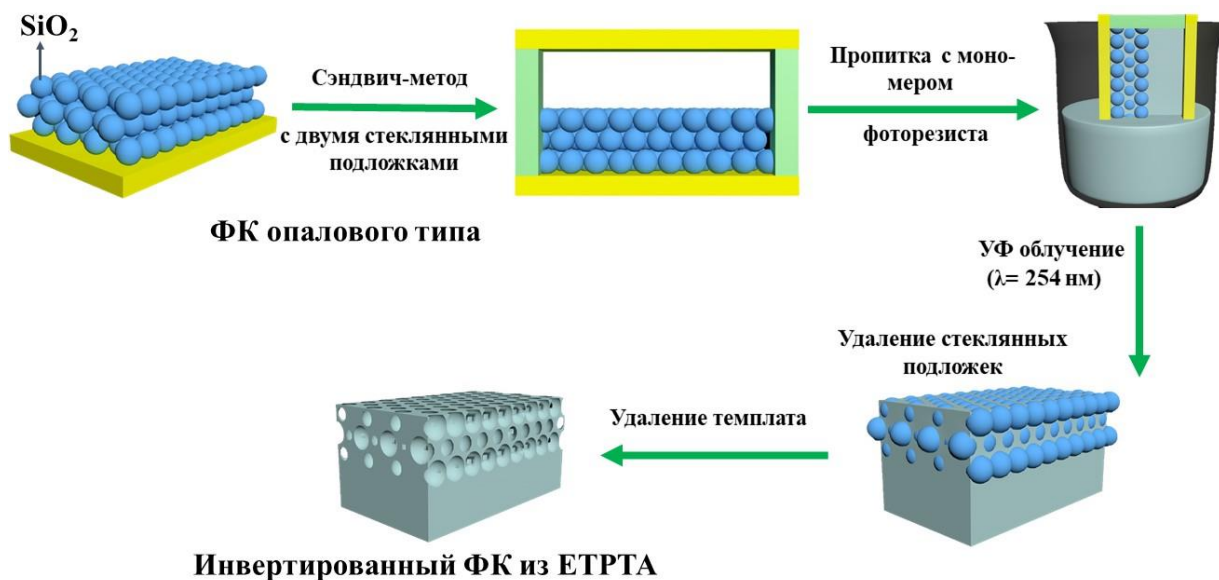


Рис. 45. Схема синтеза инвертированных ФК из ЕТРТА методом фотополимеризации [147]

В результате были получены инвертированные пленки из ЕТРТА толщиной 2-6 мкм на более толстых бесструктурных пленках из того же ЕТРТА, игравших роль подложек (общая толщина всей структуры «подложка + ФК-пленка» ~ 40 мкм). Фотополимеризацию контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии [146]. Инвертированные полосы (микроструктурированные ФК) также синтезировались по схеме, указанной на рис. 45.

Для изучения возможности применения полученных инвертированных пленок в качестве сенсоров состава жидкостей были записаны их спектры пропускания после пропитки разными жидкостями: водой, этанолом, изопропанолом, бутанолом, этиленгликолем и смесями данных спиртов с водой. Пропитка жидкостями проводилась по следующей схеме: вырезали пленку инвертированного ФК на основе ЕТРТА по ширине кварцевой кюветы (4 мм), наполняли кювету исследуемой жидкостью, опускали образец в жидкость, прижимали его кварцевой палочкой к стенке и закрывали кювету пробкой (схема съемки спектров подробно показана в разделе 3.3.9.). В случае работы с водой, плохо смачивавшей фоторезист, подготовка образцов была более сложной. Сначала их пропитывали 40 %-ым раствором этанола, а затем в струе дистиллированной воды замещали этанол на воду.

3.1.5. Синтез одномерных ФК на основе анодного оксида алюминия

Подготовка поверхности алюминия

В качестве исходного материала использовалась алюминиевая фольга (содержание Al не менее 99.99%) толщиной 100 мкм. Поверхность алюминия отполировали в смеси CrO_3 и H_3PO_4 в импульсном режиме. Алюминиевую пластинку полировали до зеркального блеска путем последовательного уменьшения шероховатости поверхности. Размер алюминиевой фольги составлял 35×35 мм.

Получение пористой оксидной пленки

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке (рис. 46). Особенностью данной конструкции является специальная форма электродов и их плоскопараллельное взаиморасположение, что в результате обеспечивает

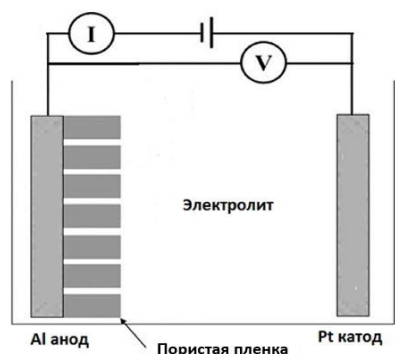


Рис. 46. Схема синтеза 1D ФК на основе АОА электрохимическим методом.

однородное распределение линий напряженности электрического поля по площади образца. Это способствует повышению однородности геометрических параметров пористой структуры по всей анодируемой поверхности, а также улучшению воспроизводимости результатов анодирования. Подготовленную алюминиевую пластинку, выступающую в качестве анода, плотно прижимали медным токоотъемником ко дну электрохимической ячейки через уплотнительное кольцо из витона. При этом область анодирования в различных экспериментах была постоянна и составляла $S = 5.7 \text{ см}^2$. Катод из нержавеющей проволоки, свернутой в кольцо, был закреплен на верхней крышке ячейки. В качестве электролита выступал 1M раствор серной кислоты. В процессе анодирования электролит перемешивался с помощью механической мешалки, вращавшейся со скоростью 380 об/мин, а его температуру поддерживали в интервале $1 - 4 \text{ }^\circ\text{C}$. Для формирования оксидной пленки использовали метод импульсного анодирования, циклически изменяя ток между значениями $I_1 = 2,2 \text{ мА}$ и $I_2 = 12,3 \text{ мА}$. Начальная продолжительность импульсов при малой плотности тока составляла $\tau_1 = 555 \text{ с}$, а при большой

плотности тока составляла $\tau_2 = 10 \text{ с}$. В результате анодирования на поверхности алюминия формировалась пористая оксидная пленка, состоящая из чередующихся слоев оксида алюминия и оксида железа. Толщина пленки составляла $10 - 15 \text{ мкм}$. Полученную пористую оксидную пленку использовали для синтеза одномерных фотонных кристаллов.

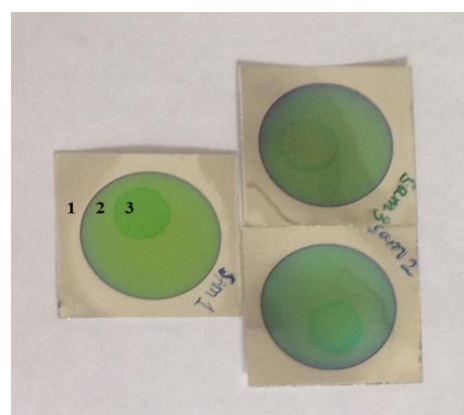


Рис. 47. Фотографии полученных образцов.

– $\tau_2 = 100$ с. Каждый последующий цикл был короче предыдущего на 0.05, 0.1 и 0.15 % (соответственно для трех образцов: S1, S2 и S3). Продолжительность анодирования составляла 17 часов. Были получены три образца пористых пленок анодного оксида алюминия с различными сокращениями током анодирования (обозначенные S₁, S₂ и S₃). В некотором расстоянии от центральной части образцов, алюминий был удален путем его селективного травления в растворе, содержавшем 0.5 М CuCl₂ и 5 об. % HCl, при комнатной температуре. Диаметр травленного участка составляет 10 мм. Фотографии пористой пленки анодного оксида алюминия приведены на рис. 47. В случае образца S₁ на рис. 47 показаны 3 основные участки образца: 1 – поверхность алюминия, 2 – поверхность пленки пористого анодного оксида алюминия на алюминии, 3 – поверхность пленки в свободном состоянии, полученная селективным растворением металлической подложки.

Пропитка образцов

Одномерные ФК на основе АОА пропитывались водно-спиртовым раствором в чашке Петри путем выдерживания пленок на дне чашки. Чашку поставили на столик, где был прикреплен источник излучения (волновод, на конце которого находилась галогенная лампа). Луч попадал на лицевую сторону образца (в дальнейшем лицевой стороной образцов будем называть ту, с которой производили анодирование металла, а обратной – ту, с которой был удален алюминий после формирования пористой структуры). Были приготовлены растворы вода-этанол и вода-глицерин в различных пропорциях. Зависимость коэффициента преломления глицерина и этанола от содержания воды определялась при помощи сдвига положения максимума первой зоны в соответствующей формуле, приведенной в главе «Обсуждение результатов». Температура при проведении эксперимента была равной 22 °С.

3.2. Синтез фотонно-кристаллических композитов

Композитные пленки ФК для усиления КР изготовили двумя методами: первый метод основан на многократной пропитке инвертированных ФК коллоидным раствором золота для получения композита ЕТРТА/Au; второй метод заключается в синтезе композитных сферических частиц на основе SiO₂/Ag, SiO₂/Au и фотонных кристаллов на их основе.

3.2.1. Синтез наночастиц Au

Коллоидные наночастицы золота синтезировали по методу, предложенному Туркевичем [148]: 0.23 мл HAuCl₄*3H₂O (99,99% Sigma-Aldrich) с молярной концентрацией

0.05 М растворяли в 100 мл деионизированной воде. Также был приготовлен другой раствор, содержащий 0.5 г цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Reachem, 99,78 %) и 50 мл деионизированной воды. Затем 100 мл раствора HAuCl_4 нагревали при постоянном перемешивании (380 об/мин) в магнитной мешалке. После достижения температуры кипения при энергичном перемешивании в течение 10 мин, медленно добавляли 1.5 мл раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Цвет раствора изменился с желтоватого оттенка на красный, что указывает на образование наночастиц золота. Химическая реакция может быть выражена следующим образом:



3.2.2. Получение композитных пленок ЕТРТА/Аи

Наночастицы Au внедряли в поры инвертированного опала из ЕТРТА путем многократной пропитки пленок на коллоидном растворе золота по методике, аналогичной “методу 1” в работе [149]: инвертированную пленку погружали в коллоидный раствор Au на 15 минут, затем вытягивали из него вертикально, сушили на воздухе, промывали в 50 об. % растворе этанола-воды для удаления NaCl и других продуктов реакции, снова высушивали, и весь цикл повторяли необходимое количество раз (до 30). Схема пропитки одного цикла показана на рис. 48.

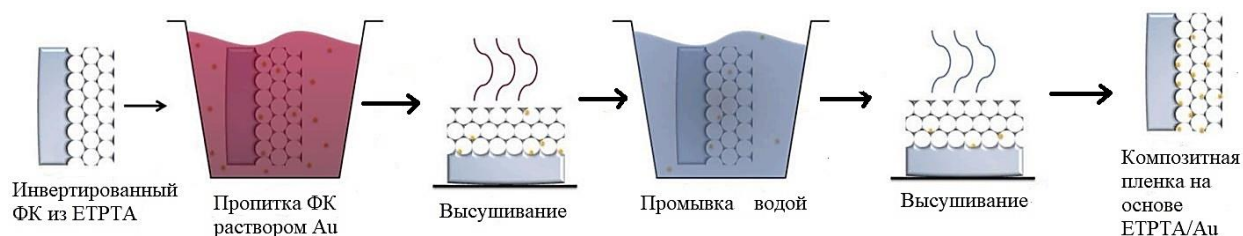


Рис. 48. Схема получения композитных ФК на основе ЕТРТА/Аи методом пропитки.

Основными различиями между этой процедурой пропитки и процедурой, описанной в работе [149], были меньший диаметр наночастиц Au и, соответственно, более высокая скорость внедрения золота в поры инвертированного ФК. Для определения концентрации внедренного золота ее растворяли в царской водке (смесь $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, 1:3), и разбавленный раствор золота анализировали методом масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

3.2.3. Синтез композитных частиц SiO_2/Au и ФК на их основе

Монодисперсные сферические частицы SiO_2 , синтезированные методом Штобера, отделили из раствора центрифугированием (5000 об/мин в течение 10 мин) и далее многократно промывали деионизированной водой, затем диспергировали в этаноле в массовом соотношении 1:4 (кремнезем:EtOH). Схема синтеза композитных частиц SiO_2/Au приведена на рис. 49. Синтез провели по схожей методике [150].

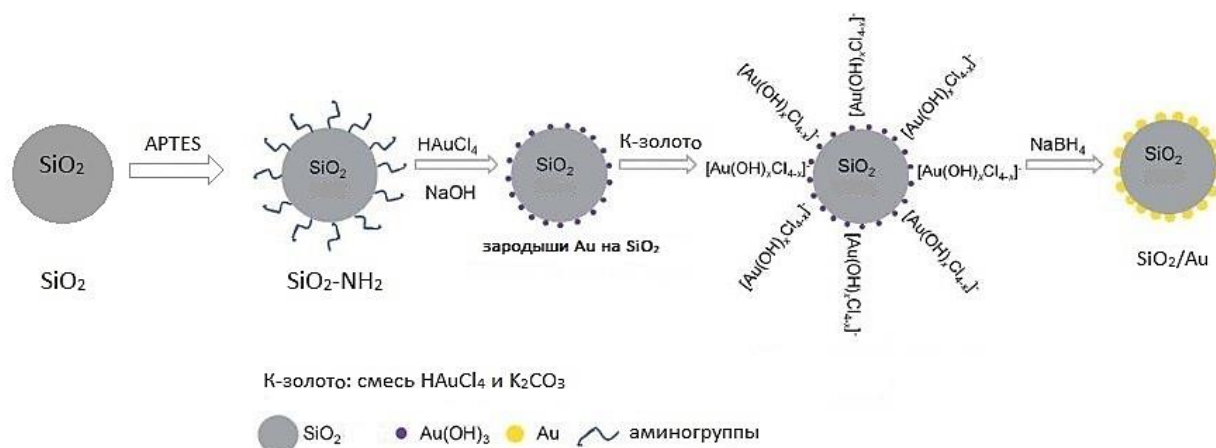


Рис. 49. Схема синтеза композитных микросфер на основе SiO_2/Au [151]

Модификация SiO_2 с аминогруппой (APTES)

Исходный раствор 12 мМ аминопропилтриэтоксисилана (APTES, Sigma-Aldrich, 99,9%) готовили в растворителе EtOH:H₂O (объемное соотношение 3:1), к которому добавляли сферы кремнезема в массовом соотношении 2.3:1 (APTES:кремнезем) при интенсивном перемешивании при 95 °С в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры продукт собирали центрифугированием (5000 об/мин / 10 мин), а затем трижды промывали деионизированной водой. Модифицированный кремнезем повторно диспергировали в деионизированной воде с массовым соотношением кремнезема к воде, равной 1:2.8.

Осаждение золотых наночастиц на поверхности модифицированных SiO_2

Исходный раствор 6.35 мМ золота готовили растворением 0.259 г HAuCl₄*3H₂O в 100 мл деионизированной воды (рН=3.3). Модифицированные кремнеземные сферы засеивали золотом при рН=7, добавляя 5 мл 0.1 М NaOH в 20 мл раствора золота к 1 мл дисперсного кремнезема. Суспензию перемешали энергично и нагрели до 75 °С в течение 10 мин, чтобы обеспечить зародышеобразование золота. Кремнезем, посеянный золотом, отделяли

центрифугированием и дважды промывали деионизированной водой, а затем ультразвуком повторно диспергировали в 40 мл деионизированной воды. Раствор калий-золота (К-золото) был приготовлен путем смешивания 100 мл водного раствора K_2CO_3 (280 мг/л) с 1.5 мл, 25 мМ раствором $HAuCl_4$ при непрерывном перемешивании и был выдержан в темноте в течение 12 часов. Золотые наноболочки были подготовлены путем изменения соотношения К-золота: зародыши золота объемные соотношения диоксида кремния от 10 до 50, используя 0.0053 М боргидрид натрия ($NaBH_4$, Sigma-Aldrich) в качестве восстановителя. Готовые растворы SiO_2/Au несколько раз промывали водой и в конце диспергировали в 50% -ом растворе этанола.

После синтеза композитных сферических частиц – SiO_2/Au провели процедуру их самоорганизации в виде трехмерного ФК методом вертикального осаждения при 45 °С [151].

3.2.4. Синтез композитных частиц SiO_2/Ag и ФК на их основе

Композитные сферические частицы SiO_2/Ag и ФК опалового типа на их основе были синтезированы по схеме, указанной на рис. 50.

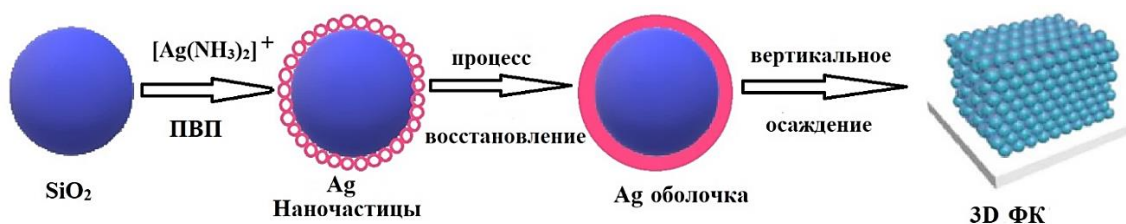


Рис. 50. Схема получения SiO_2/Ag нанокompозитных микросфер и ФК на их основе [152]

К 30 мл коллоидной суспензии, содержащей 0.1 г сферических частиц SiO_2 , добавляли 20 мл 0.001 М аммиачного раствора нитрата серебра ($AgNO_3$, Sigma-Aldrich) и 30 мл 7 М раствора поливинилпирролидона (ПВП, Sigma-Aldrich). Комплексы $[Ag(NH_3)_2]OH$ адсорбировались на поверхности кремнеземных микросфер за счет электростатического притяжения. Для получения нанокompозитных сферических частиц SiO_2/Ag типа ядро-оболочка был применен процесс восстановления Ag^+ до Ag^0 с помощью 10 мл 2 М водного раствора глюкозы (Реахим, 99 %) при 50 °С в течение 3 ч. Полученные частицы осаждали центрифугированием (5000 об/мин, 10 мин) и трижды промывали деионизированной водой. Самосборка нанокompозитных сферических частиц в виде пленок 3D ФК на стеклянных подложках осуществлялась методом вертикального осаждения [48].

3.3. Методы исследования

3.3.1. Динамическое светорассеяние

Измерение гидродинамического диаметра и ζ - потенциала частиц из диоксида кремния и модифицированных частиц проводили методом динамического светорассеяния на установке Zeta-analyzer (Nano ZS, Malvern Instruments, Великобритания). В качестве источника света выступал гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 632.8 нм, мощность 50 мВт). Рабочий диапазон диаметров частиц в данном приборе составляет от 0.3 нм до 10 мкм. Для измерения дзета-потенциала использовали специальную двухэлектродную кювету с золотыми контактами.

3.3.2. Растровая электронная микроскопия

Микроструктура всех синтезированных ФК была исследована методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Supra 50 VP (LEO, Германия) и Nvision 40 (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки (Nvision 40) составляло 0.5 кВ; изображения получали с помощью детектора вторичных электронов (SE2) Эверхарта–Торнли при увеличениях от $\times 5000$ до $\times 300000$. Перед измерениями на поверхности образца не было нанесено проводящего слоя. В случае исследования композитных пленок ФК использовали детектор обратно отраженных электронов (ESB) с ускоряющим напряжением 1 кВ. Также микроструктура некоторых образцов (опаловых ФК на основе SiO_2) исследовалась на микроскопе Supra 50 VP в режиме низкого вакуума (39-40 бар) при 21 кВ ускоряющем напряжении. Энергодисперсионный микроанализ (EDX) композитных пленок проводили на микроскопе Supra 50 VP при 21 кВ ускоряющего напряжения при увеличениях $\times 1000$ до $\times 5000$. Полученные изображения обрабатывались в приложении ImageJ. Статистическая обработка изображений позволила рассчитать средний диаметр SiO_2 для каждого образца.

3.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Размер и форму полученных наночастиц золота определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора Titan (Научно-технологический университет имени короля Абдаллы) из компании FEI, работающего при энергии пучка 300 кэВ, с разрешением 1.7 Å и оснащенного энергетическим фильтром с столбчатой колонной Tridiem (Gatan, INC.)

3.3.4. Оптическая микроскопия

Микроструктуры микроскопических ФК образцов были исследованы на оптическом микроскопе Nikon ECLIPSE E600 P04. Источником освещения является вольфрамовая лампа с мощностью 100 Вт (12 В). Образцы были сняты с объективами x5, x10 и x50.

3.3.5. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав композитных частиц SiO_2/Ag и SiO_2/Au изучали с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с вращающимся 18 кВ анодами в режиме отражения с использованием $\text{CuK}\alpha$ ср. излучения. Водно-спиртовые суспензии композитных частиц SiO_2/Ag и SiO_2/Au высушивали на комнатной температуре и измельчали на агатовой ступке. Набор рентгенограмм проводили в режиме сканирования $\theta - 2\theta$ по точкам с шагом 0.02° . Интервал съемки составлял от 10 до 90° по шкале 2θ . Для проведения профильного анализа рентгенограмм и идентификации фаз использовали программные пакеты WinXPOW (Германия) и данные картотеки порошковых рентгенограмм PDF4 (JCPDS-ICDD, США).

3.3.6. Лазерная дифракция

Для изучения дифракции от микроструктурированных ФК был использован гелий-неоновый лазер ЛГН - 224 (длина волны излучения – 632.8 нм). Мощность лазера была 15 мВт. Изучение дифракции проводили на установке, схема которой показана на рис. 51. Расстояние от образца до экрана составляло $L = 178 \pm 0.5$ см.

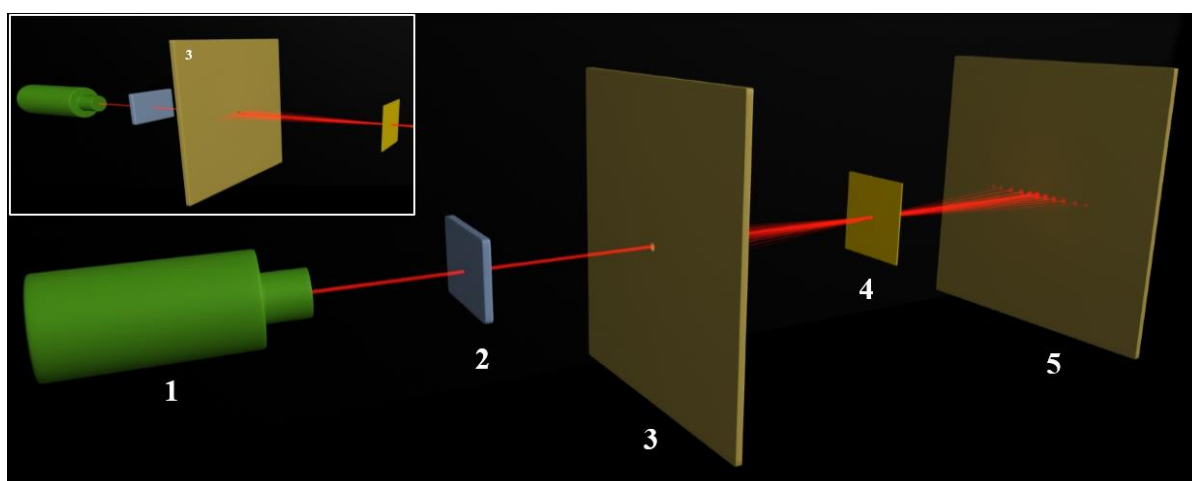


Рис. 51. Схема установки лазерной дифракции: 1-лазер гелий-неоновый, 2- нейтральный светофильтр, 3, 5 - экраны, 4-образец. На вставке: дифракция на отражение (на экран 3).

Общее расстояние от лазера до образца было примерно 3 м, при этом пятно света на образце укладывалось в область диаметром 5 мм. Светофильтр уменьшал интенсивность лазера 3.5 раза. Размер экрана был равен 21х28 см. Луч попадал на образец под прямым углом. Дифракционные картины регистрировались как в геометрии на пропускание, так и на отражение (вставка в рис. 51) с равным расстоянием (178 см) между образцом и экраном. В обоих случаях образец был установлен таким образом, что лицевая сторона (сторона, на которой осаждены коллоидные частицы) была направлена к экрану.

3.3.7. Лазерная интерференционная микроскопия

В ходе проведенного исследования для получения профили поверхностей микроструктурированных ФК использовался микроскоп МИМ-2.1, представляющий собой модифицированный микроинтерферометр Линника с разделенными оптическими трактами предметного и объектного плеч, в качестве эталонного объекта используется лазерное зеркало. В опорном плече микроскопа, идентичном объектному, находится зеркало, закрепленное на пьезоэлементе и совершающее регулярное движение, обеспечивая модуляции интенсивности интерференционной картины на фотоприемнике. Для каждого элемента фотоприемника методом «временных интервалов» регистрируется фаза интерференционной картины, что повышает точность ее измерений в сравнении с другими методами. Для снижения воздействия внешних факторов использовалась как механическая система, так и оптический канал компенсации нестабильности конструкции. Источником излучения в МИМ-2.1 служил термостабилизированный одномодовый высококогерентный (длина когерентности свыше 10 м) лазер с $\lambda=532$ нм и мощностью 40 Вт (мощность на объекте составляла 2 мВт).

3.3.8. Анализ формы капли

Для измерения контактного угла смачивания нашим коллоидным раствором на стеклянной подложки был использован измеритель контактного угла – FTA 1000B. Принцип работы прибора, следующий: капли исследуемого образца наносятся на твердую подложку (в нашем случае - стеклянную), CCD камера снимает фотографии формы капли и передает компьютеру. Далее с помощью специальной компьютерной программы измеряются углы контакта путем подгонки математического выражения к форме капли, а затем вычисляется наклон касательной к капле на линии раздела жидкость-твердое-воздух. Для статических измерений угла контакта объем капли воды составлял около 10 мкл. Все измерения были усреднены по 5 различным измерениям.

3.3.9. Оптическая спектроскопия

Спектры пропускания по направлению нормали и спектры зеркального отражения под углом от 8° до 65° исследовали с помощью спектрофотометра Lambda 950 (Perkin Elmer). Спектральный диапазон составлял от 200 до 850 нм при шаге сканирования 1 нм с экспозицией 1с. В качестве источника излучения использовали галогенную лампу, работающую в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм. Для некоторых образцов для получения спектральной зависимости коэффициента отражения в качестве эталона использовали спектр отражения от серебряного зеркала PF10-03-P01 (THORLABS), коэффициент отражения которого в видимой области равен $99 \pm 1\%$. В случае пропускания пучок света падал на образец под прямым углом, а в случае отражение под углом 80° по отношению к нормали. Пучок попадал в центр образца и занимал на поверхности образца площадь, равную 4×3 и 4×16 мм² для отражения и пропускания, соответственно.

Сенсорные свойства (состава жидкостей) инвертированных ФК были исследованы на базе спектрофотометра Lambda 35 (Perkin Elmer).

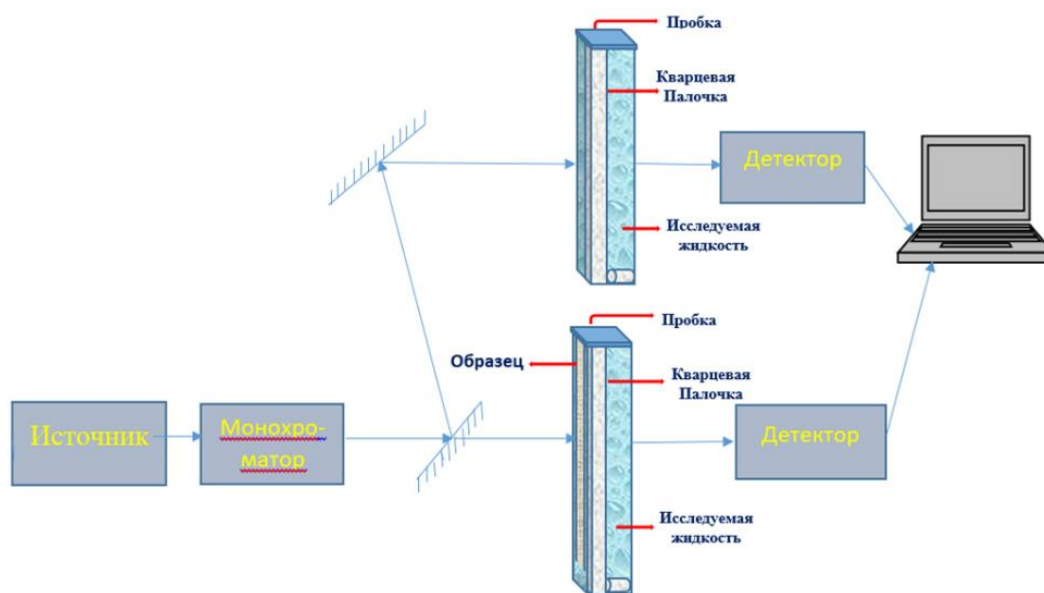


Рис. 52. Измерительная схема на базе спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35.

Луч спектрофотометра фокусировали на поверхности образца, находящегося в кварцевой кювете, в полоску длиной 10 мм и шириной 0.5 мм (см. рис. 52 – измерительная схема). Спектры пропускания $T(\lambda)$ записывали в нормальном к поверхности пленки направлении в диапазоне длин волн от 350 до 750 нм с шагом сканирования 0.2 нм, ширина щели монохроматора составляла 0.5 нм. Минимумы зависимостей $T(\lambda)$, соответствующие фотонной стоп-зоне, искали с использованием кубической аппроксимации. С учетом всех случайных погрешностей точность определения минимумов была примерно ± 0.5 нм. После

окончания работы с той или иной жидкостью образец оставляли высушиваться на воздухе; в случае с этиленгликолем его несколько раз промывали этанолом и водой. Локальное отражение от поверхности ФК на основе АОА, погруженного в водно-спиртовых жидкостях, близком к нормали, изучали с помощью спектрофотометра типа FSD8, спектральный диапазон которого составлял 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Принципиальная схема установки подробно описана в работе [153]. В качестве источника широкополосного излучения использовали галогенную лампу, работающую в спектральном диапазоне от 400 до 800 нм. Свет от источника распространялся по кварцевому световоду диаметром 100 мкм и падал на поверхность фотонного кристалла в направлении, близком к нормали. Расстояние от торца световода до поверхности оксидной пленки составляло 1 мм. Излучение, отраженное от участка поверхности образца диаметром около 100 мкм, попадало на второй кварцевый световод и затем регистрировалось с помощью спектрометра. Для получения спектральной зависимости коэффициента отражения зарегистрированный спектр делили на спектр отражения той же галогенной лампы от серебряного зеркала PF10-03-P01, коэффициент отражения которого в видимой области равен $99\pm 1\%$. В ряде случаев максимум коэффициента отражения нормировали на 100%. Экспозиции при регистрации спектров варьировали в диапазоне 0.1–100 мс. Обработку полученных спектров проводили с использованием программных продуктов Origin Pro 2021.

1.3.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) проводили при помощи микроскопа InVia Reflex (Renishaw, Англия) в конфокальном режиме с использованием красного лазера (He-Ne, длина волны – 633 нм, 20 мВт) и зеленого лазера (Ar, длина волны – 514 нм, 20 мВт). Мощность фильтра нейтральной плотности 100% для образца сравнения и 10% для спектров от ФК с аналитом. В качестве аналита использовали раман-активное вещество – метиленовый синий с разной молярной концентрации. Время накопления сигнала –

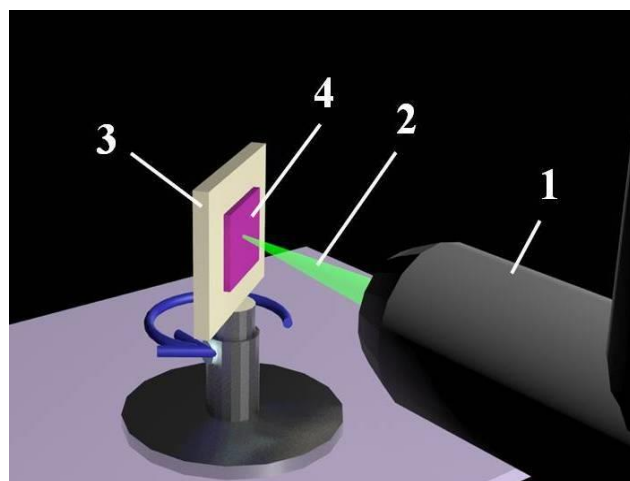


Рис. 53. Схематическое представление съемки образца под разными углами. 1 – объектив микроскопа, 2 – лазерный луч, 3 – вращающийся держатель, 4 – образец [147]

от 10 до 60 сек. Калибровка проводилась на основе монокристаллического кремния (Рамановский сдвиг 520.5 см^{-1}). Угловые зависимости интенсивности комбинационного рассеяния света от поверхности ФК измеряли при помощи оригинальной установки [147], схематически иллюстрация представленной на рисунке 53 (вид сбоку). Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в направлении обратного рассеяния под разными углами к нормали образца от 0 до 45° , как показано на рис. 53. Все спектры были зарегистрированы с помощью объектива $\times 50$ с временем накопления 60 с .

Спектры комбинационного рассеяния от некоторых образцов были зарегистрированы с помощью рамановского микроскопа DXRxi (Thermo Fisher Scientific), оснащенного объективом $\times 50$ и зеленым твердотельным лазером ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Для каждого спектра было произведено сто накоплений при мощности лазера 2 МВт и рабочей частоте 60 Гц .

3.3.11. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Для определения точной концентрации золота в композитных пленках проводили анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer ELAN DRC II. Содержание золота определяли по интенсивности сигнала изотопа ^{197}Au . Калибровку прибора и построение градуировочных зависимостей проводили с использованием стандартных растворов золота (Стандартный образец от ЭАА 1-06, массовая концентрация ионов золота 0.1 мг/см^3), для масс-спектрометрии (Perkin Elmer).

3.3.12. ИК-Фурье спектроскопия

Исследование образцов методом ИК-Фурье спектроскопии проводили на спектрометре Perkin Elmer Frontier в интервале $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре путем непосредственного нанесения образца на пластину KBr.

3.3.13. Низкотемпературная адсорбция азота

Качественный анализ о модификации сферических частиц аминогруппой производили методом капиллярной адсорбции азота на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e при 77К . При этом использовали два подхода: модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, для определения удельной площади поверхности) и метод Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ, для определения распределения пор по размерам).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Контроль состава водно-спиртовых смесей с помощью ФК из АОО, пленок со структурой опала и инвертированного опала.

Фотонные кристаллы являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике и фотонике, а также в области оптического детектирования. Для целей оптического зондирования широко используют простые одномерные или двумерные ФК, хотя последнее время привлекательным являются трехмерные ФК со структурой инвертированного опала. Трехмерные ФК опалового типа также могут быть привлекательными в качестве оптических датчиков. Это связано с простотой их изготовления из коллоидных суспензий, а также с усовершенствованными коммерчески доступными сферическими частицами кремнезема или полистирола. Низкий оптический контраст опаловых ФК на основе кремнезема ($n = 1.45$) и полистирола ($n = 1.57$) ограничивает их применение в качестве сенсоров состава жидкостей. Несмотря на это, в некоторых работах (опаловые пленки с двумя стоп-зонами) такие сенсоры даже считаются перспективными. Одномерные ФК на основе металлов, в основном, относятся к рефрактометрическому сенсору и широко используются в качестве датчиков контроля состава жидкостей и газов. Инвертированные ФК на основе полимеров и гидрогелей являются очень привлекательными и актуальными для применения в качестве сенсоров. Это, во-первых, связано с высокопористой структурой инвертированных ФК, а во-вторых, большинство из гидрогелевых или полимерных ФК расширяются в процессе детектирования, что в свою очередь может привести к большему значению чувствительности.

4.1.1. Синтезированные образцы

Поскольку микроструктура полученных ФК определяет их оптические и сенсорные свойства, то для корректной интерпретации получаемых данных необходим прецизионный контроль параметров синтеза и получения ФК. Кроме того, необходима детальная характеристика параметров ФК пленок. Опаловые ФК на основе SiO_2 были использованы в качестве сенсоров состава жидкостей, а также в качестве темплатов для синтеза инвертированных ФК. Поэтому синтез опаловых ФК с разным положением стоп-зоны был необходим для дальнейшего синтеза инвертированных ФК из ЕТРТА с разным положением фотонной стоп-зоны (схема синтеза приведена в разделе методической части). Основные параметры полученных опаловых и инвертированных ФК приведены в таблице 2 для удобства интерпретации дальнейших результатов.

Таблица 2. Основные параметры полученных ФК на основе опалов и инвертированных опалов.

Название образцов	Средний диаметр сфер. частиц SiO ₂ в темплате, нм	Стандартное отклонение от среднего,		Инвертирование с помощью фоторезиста ЕТРТА ¹	Положение минимума в спектре пропускания, нм		Положение максимума в спектре отражения ² , нм		Толщина полученных пленок, мкм
		в (нм)	в (%)		опалов	инвертированных опалов	опалов	инвертированных опалов	
1	176	± 7	4	-	-		400		-
2	220	± 7	3.2	-	-		475		-
3	230	± 6	2.6	+	508	439	505	436	4.44 ± 0.04
4	245	± 7	2.8	+	540	471	539	469	6.78 ± 0.10
5	260	± 6	2.3	+	577	508	575	505	4.51 ± 0.15
6	270	± 8	2.9	+	588	520	580	512	4.97 ± 0.08
7	278	± 8	2.8	+	609	540	603	535	3.12 ± 0.09
8	288	± 9	3.1	+	643	575	633	565	2.36 ± 0.15
9	309	± 9	2.9	+	678	610	677	606	3.67 ± 0.03
10	320	± 12	3.7	+	694	625	688	619	2.13 ± 0.12

¹ – Темплатным методом (см. методическую часть раздел 3.1.4.) [147];

² – Спектр зеркального отражения под углом 8° относительно нормали к поверхности

Фотонные кристаллы опалового типа были синтезированы методом вертикального осаждения на стеклянной подложки. Можно увидеть, что сферические частицы SiO₂ на стеклянной подложке демонстрируют относительно однородную поверхностную структуру, причем каждая сфера соприкасается с шестью другими в одном слое (рис. 54). Хорошо известно, что плотно упакованные упорядоченные массивы сферических частиц имеют два основных способа упаковки: гранецентрированную кубическую структуру (ГЦК) с плоскостью (111) и гексагональную плотно упакованную структуру (ГПУ) с плоскостью (001). Структура ГЦК более стабильна, поскольку свободная энергия Гиббса структуры ГЦК ниже, чем у ГПУ [154]. На рис. 54 хорошо видно, что была сформирована структура гексагонального выравнивания, которая соответствует плоскости (111) ГЦК. Фотонные кристаллы имеют уникальное свойство: за счет периодического расположения

диэлектрических плоскостей (в частном случае сферических частиц), в их спектре электромагнитного излучения возникает фотонная стоп-зона [4, 5]. Красочный внешний вид материала ФК можно объяснить интерференцией и отражением от периодических плоскостей. На вставках рис. 54 приведены фотографии полученных ФК опалового типа из сферических частиц SiO₂ разного диаметра. Когда пик отражения находится в видимой области спектра, то ФК демонстрируют яркие структурные цвета. Согласно закону Брэгга-Снелла [155]:

$$m\lambda_{max} = 2d \sqrt{(n_{eff}^2 - \sin^2\theta)} \quad (2)$$

где n_{eff} - эффективный показатель преломления ФК; d - расстояние между кристаллическими плоскостями, которое имеет связи с диаметром сферических частиц SiO₂

следующим простым уравнением: $d = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ (3), где D – средний диаметр сферических

частиц SiO₂; θ - угол между падающим светом и нормали к падающим плоскостям; m - порядок дифракции Брэгга. Структурный цвет переливается под разными углами обзора из-за рассеяния света при разных ориентациях кристалла. В качестве хорошего приближения

n_{eff} можно вычислить следующим образом [156]: $n_{eff} =$

$$\sqrt{(n_{SiO_2}^2 * f + n_{air}^2(1 - f))} \quad (4); \text{ где } n_{SiO_2} \text{ и } n_{air} \text{ - показатели преломления SiO}_2 \text{ и воздуха,}$$

соответственно, f - объемная доля, занимаемая сферическим частицам SiO₂. В данном случае $n_{SiO_2}=1.45$; $n_{air} = 1$, а f составляет приблизительно 0.74 для плотноупакованных сферических частиц [157].

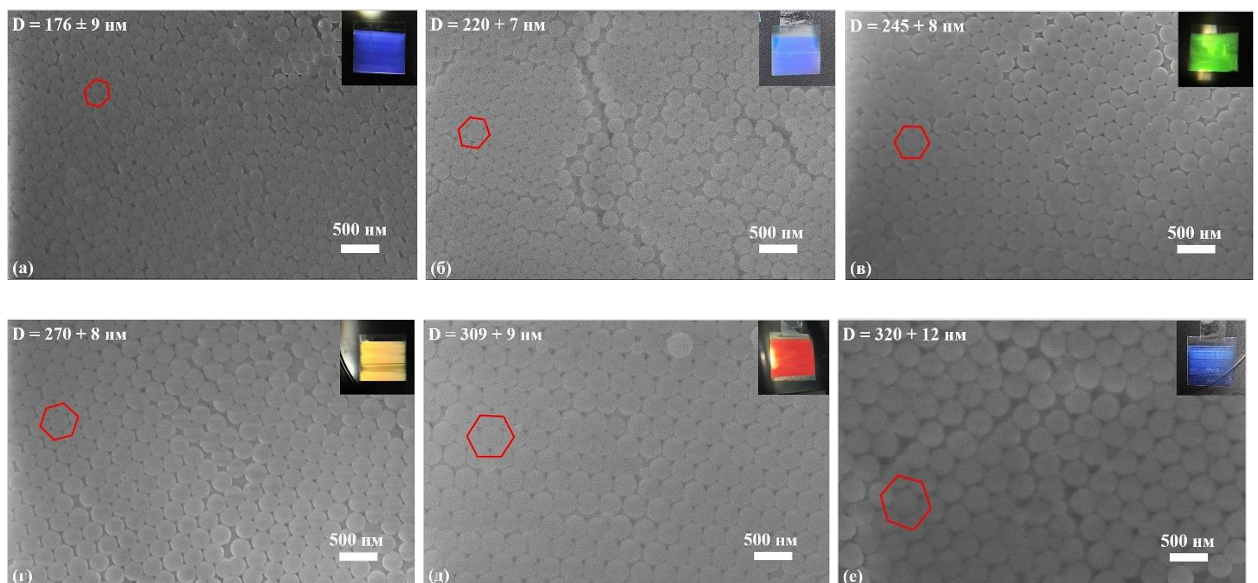


Рис. 54. (а-е) РЭМ изображение поверхности (111) опаловых ФК из сферических частиц SiO₂ разного диаметра: 176, 220, 245, 270, 309 и 320, соответственно.

Таким образом, при нормальном падении света уравнение Брэгга может быть выражено следующим образом: $\lambda = 2.205 * D$ или $\lambda = 2.368 * d$. Это означает, что при увеличении диаметра сферических частиц SiO₂ стоп-зона смещается в сторону большей длины волны, таким образом, фотонная запрещенная зона смещается в красную область из-за рассеяния и дифракции упорядоченных наносферических массивов. Таким образом, отраженный цвет ФК можно контролировать путем варьирования размера коллоидных частиц SiO₂.

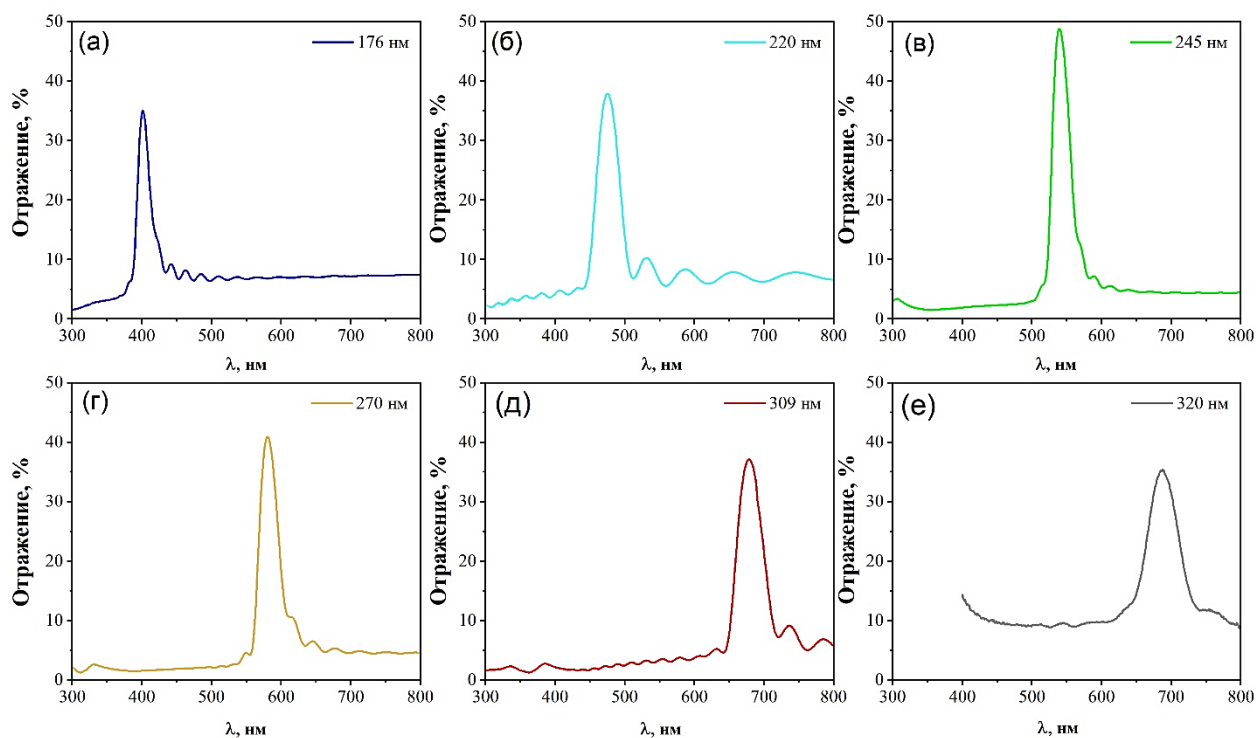


Рис. 55. (а-е) Спектры зеркального отражения под углом 8° к нормали от поверхности полученных опаловых ФК с разным диаметром сферических частиц SiO₂: 176, 220, 245, 270, 309 и 320 нм.

Используя метод спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области, можно обнаружить характерный пик отражения, связанного с фотонной стоп-зоной (первая фотонная стоп-зона) на всех полученных опаловых ФК (рис. 55). Из рис. 55 можно сделать вывод, что, когда размер сферических частиц SiO₂ увеличивается со 176 до 320 нм, то пик фотонной стоп-зоны в спектре отражения ФК изменяется с 400 до

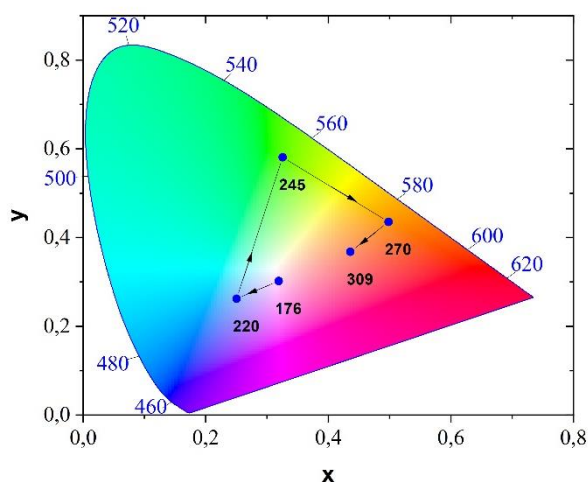


Рис. 56. Хроматическая диаграмма (CIE 1931), построенная на основе спектров зеркального отражения (рис. 55).

690 нм соответственно, т.е. происходит изменение цвета отражения ФК. Этот факт также подтверждается его спектром зеркального отражения и положением цвета на хроматической диаграмме (рис. 56). На рис. 57а показана соответствующая зависимость максимума пика зеркального отражения ближе к нормали ($\sim 8^\circ$) от диаметра коллоидных сферических частиц SiO_2 . Из графика зависимости $\lambda(D)$ можно заметить, что по мере увеличения размера частиц и сохранения других параметров синтеза, положение пика отражения смещается в красную область и данная зависимость близка к линейной. Изменение угла обзора рассматривается как еще один способ изменить структурный цвет фотонных кристаллов. В таблице 2 приведены все полученные опаловые фотонные кристаллы с основными параметрами (диаметр, положение фотонной стоп-зоны и толщина пленок).

Другой важный параметр получаемых ФК опалового типа является их толщина - h . Поскольку пленки выращиваются из суспензии коллоидного раствора, то первым необходимым варьируемым параметром является концентрация коллоидной суспензии. На рис. 57б приведен график зависимости толщины получаемых пленок ФК методом вертикального осаждения от концентрации коллоидного раствора - C_{SiO_2} . Видно, что с ростом концентрации SiO_2 в коллоидном растворе линейно растет толщина получаемых пленок ФК, что было подтверждено ранее в работе [48]. Толщину пленок ФК можно контролировать варьируя концентрацию коллоидного раствора на основе частиц SiO_2 .

В данной работе объектами исследования были в основном тонкие пленки опалов (от 1 до 8 мкм), поскольку они имеют высокое качества и улучшенные оптические свойства относительно толстых пленок [158].

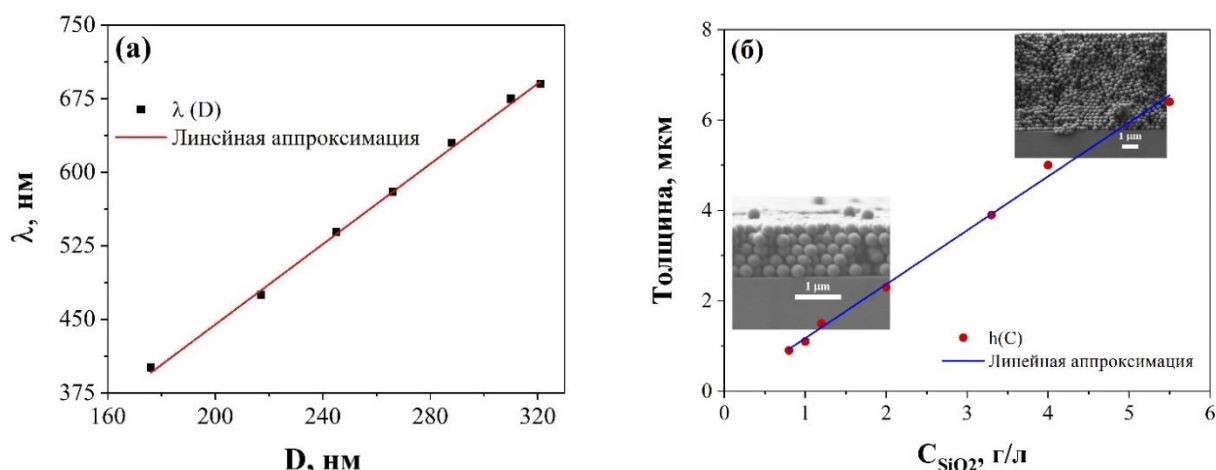


Рис. 57. (а) График зависимости максимума фотонной стоп-зоны от диаметра частиц SiO_2 ; (б) Толщина получаемых ФК как функция от концентрации коллоидных частиц SiO_2 .

Опаловые ФК были использованы для получения инвертированных ФК из фоторезиста ЕТРТА. Данный фоторезист имеет достаточно высокий показатель преломления и является прозрачным в видимой и ИК области спектра, поэтому эти факторы делают материал более привлекательным и уникальным. Опаловая пленка под действием капиллярных сил пропитывалась мономером фоточувствительной смолы ЕТРТА. После удаления коллоидных кристаллов SiO_2 с последующей фотополимеризацией была получена гибкая пленка инвертированного опала. Толщину пленок инвертированных ФК можно контролировать изменяя массовую долю коллоидов SiO_2 в исходной суспензии. Процесс фотополимеризации ЕТРТА контролировали с помощью метода FTIR (ИК-спектроскопии). На рис. 58 показаны ИК-спектры мономера ЕТРТА (до полимеризации) и после 5 и 10 мин его

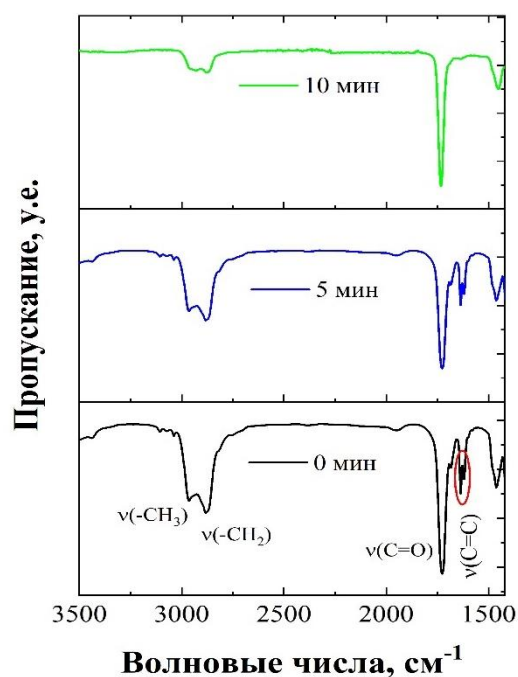


Рис. 58. ИК-спектры акриловых связей до (черная линия), после 5 мин (синяя линия) и 10 мин УФ-облучения (красная линия).

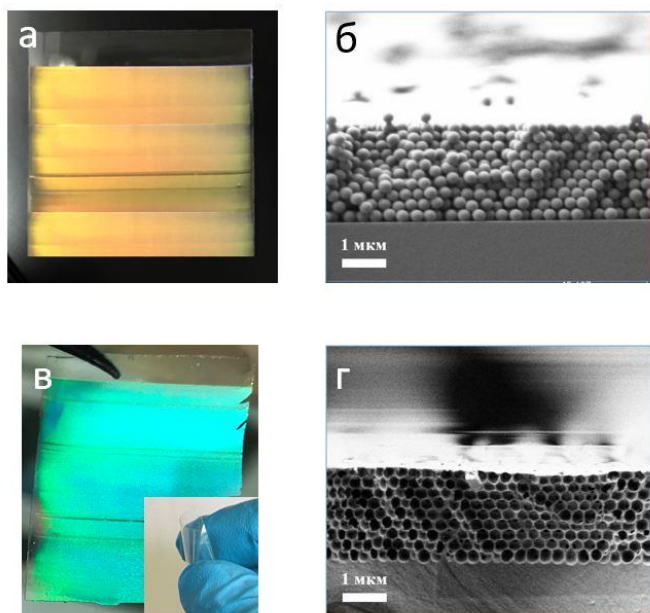


Рис. 59. (а) Фотография коллоидного кристалла SiO_2 и его (б) изображение РЭМ в поперечном сечении; (в, г) Фотография и РЭМ изображение поперечного сечения инвертированного ФК из ЕТРТА

удержания под воздействием УФ облучения ($\lambda=254$ нм). Контроль полимеризации осуществлялся путем регистрации характерных пиков ИК-спектроскопии, присвоенных акриловым связям $\text{C}=\text{C}$ ($1620\text{-}1640$ cm^{-1}) (рис. 58). До УФ-облучения (0 мин) четко наблюдаются пики, расположенные при 1620 и 1638 cm^{-1} , но после УФ облучения они постепенно исчезают, что указывает на успешное завершение процесса фотополимеризации ЕТРТА [146, 147]. Другие пики вблизи 2970 и 2880 cm^{-1} соответствуют колебаниям растяжения метильной и метиленовой группы, а пик при 1750 cm^{-1} - колебаниям растяжения

карбонила. На рисунках 59а и 59б показаны фотография и изображение РЭМ в поперечном сечении коллоидного кристалла кремнезема, соответственно. На рисунках 59в и 59г приведены фотографии гибкой пленки из ЕТРТА и его изображение РЭМ поперечного сечения, полученной с помощью темплатного метода или так называемого метода доктора блэйда [69] (doctor blade). Пленка инвертированного опала из ЕТРТА демонстрирует однородный зеленый цвет, вызванный брэгговской дифракцией зеленого света от упорядоченной структуры. Яркие структурные цвета свидетельствуют о хорошем качестве ФК (высокоупорядоченность и малоефектность). Кристаллическое упорядочение гексагональных герметичных воздушных полостей показано на рисунке 59г. Это указывает на то, что макропористые полимерные пленки с трехмерными кристаллическими массивами пор можно изготавливать по технологии doctor blade.

На рис. 60 приведены спектры зеркального отражения для двух серии образцов до и после инвертирования с фоторезистом ЕТРТА. В обоих случаях смещение пика отражения ($\Delta\lambda$) составляет примерно одно и то же значение (около 67 - 68 нм). Это означает, что метод получения инвертированных ФК из ЕТРТА универсален для всех типов ФК и не зависит от положения фотонной стоп-зоны темплата. Также зная этот параметр - $\Delta\lambda$ легко можно синтезировать инвертированные ФК из ЕТРТА с заданным положением фотонной стоп-зоны.

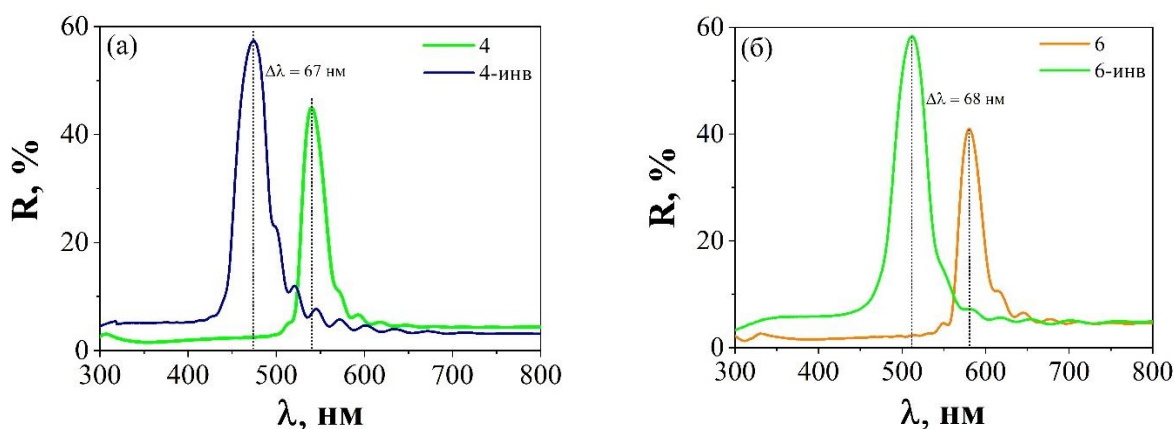


Рис. 60. (а-б) Спектры зеркального отражения под углом 8^0 к нормали для двух серии образцов до (4 и 6) и после инвертирования (4-инв и 6-инв), соответственно [146]

Регулярность структур, несмотря на небольшую толщину пленки и наличие небольших дефектов, приводит к высоким пикам зеркального отражения, соответствующим фотонным стоп-зонам (рис. 60). Смещение в синюю область спектра в обоих случаях связано с тем, что объемная доля занимаемого материала уменьшается примерно в три раза (74 % в случае опаловых упаковок и 26 % в случае инвертированных

опалов), что приведет к уменьшению эффективного показателя преломления (в соответствии с формулой 4).

На рис. 61 показаны типичные изображения РЭМ для некоторых полученных пленок инвертированных ФК из ЕТРТА: 4-инв, 5-инв, 6-инв и 9-инв, полученных из разных темплатов (с разным положением фотонной стоп-зоны). Были успешно изготовлены трехмерные, высокоупорядоченные и взаимосвязанные макропористые массивы. Более того, наблюдаемый домен сохранял упорядоченную структуру ГЦК, что указывает на то, что первоначальное расположение коллоидных сферических частиц хорошо сохранялось во время инвертирования и фотополимеризации. Эти результаты показали, что метод доктора Блейда является подходящим способом для изготовления хорошо упорядоченных пор в пленках инвертированного опала без избыточного слоя или трещины. Поперечное сечение, показанное на вставке рис. 61, демонстрирует хорошее структурное качество инвертированной пленки ФК по всей ее толщине. На вставках показаны соответствующие фотографии инвертированных ФК из ЕТРТА.

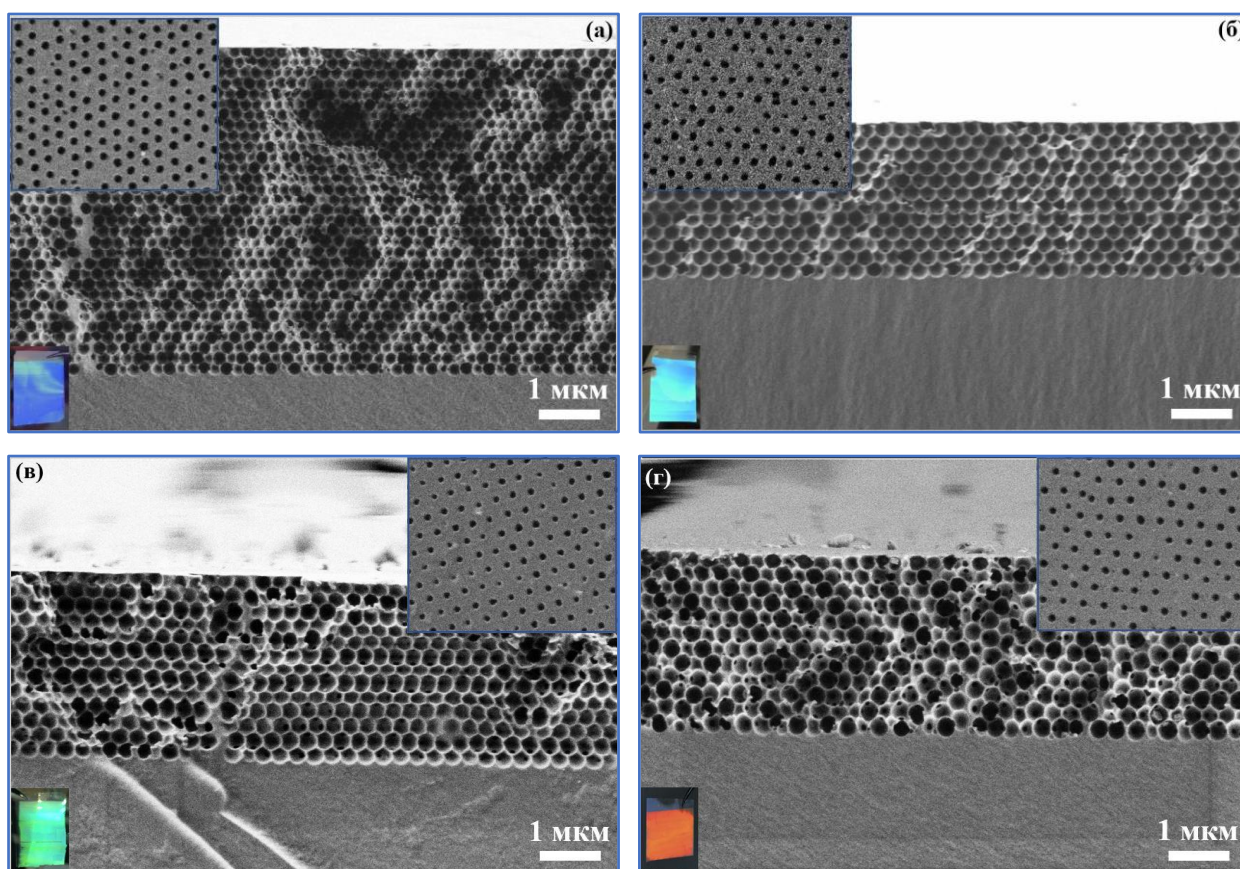


Рис. 61. (а-г) Изображение РЭМ поперечного скола инвертированных ФК из ЕТРТА, полученных из темплатов (опаловых ФК): 4, 5, 6 и 9, соответственно. На вставках показаны небольшие участки изображений РЭМ поверхности этих образцов.

Для образца 5-инв ($\lambda_{\text{стоп-зона}} = 505$ нм, см. табл. 2) было проведено исследование угловой зависимости спектра зеркального отражения (рис. 62а). Также на хроматической диаграмме (рис. 62б) представлено изменение интегрального цвета инвертированного ФК, рассчитанного по спектрам зеркального отражения, при изменяющемся угле от 8° до 65° . Уже при небольшом изменении угла наблюдения структурный цвет ФК изменяется с зеленого на голубой. На рис. 62в приведен график зависимости максимума фотонной стоп-зоны от угла отражения. Исходя из линейной аппроксимации зависимости λ^2 от $\sin^2 \theta$ было посчитано межплоскостное расстояние (d_{111}) для инвертированного ФК из ЕТРТА, т.е. для

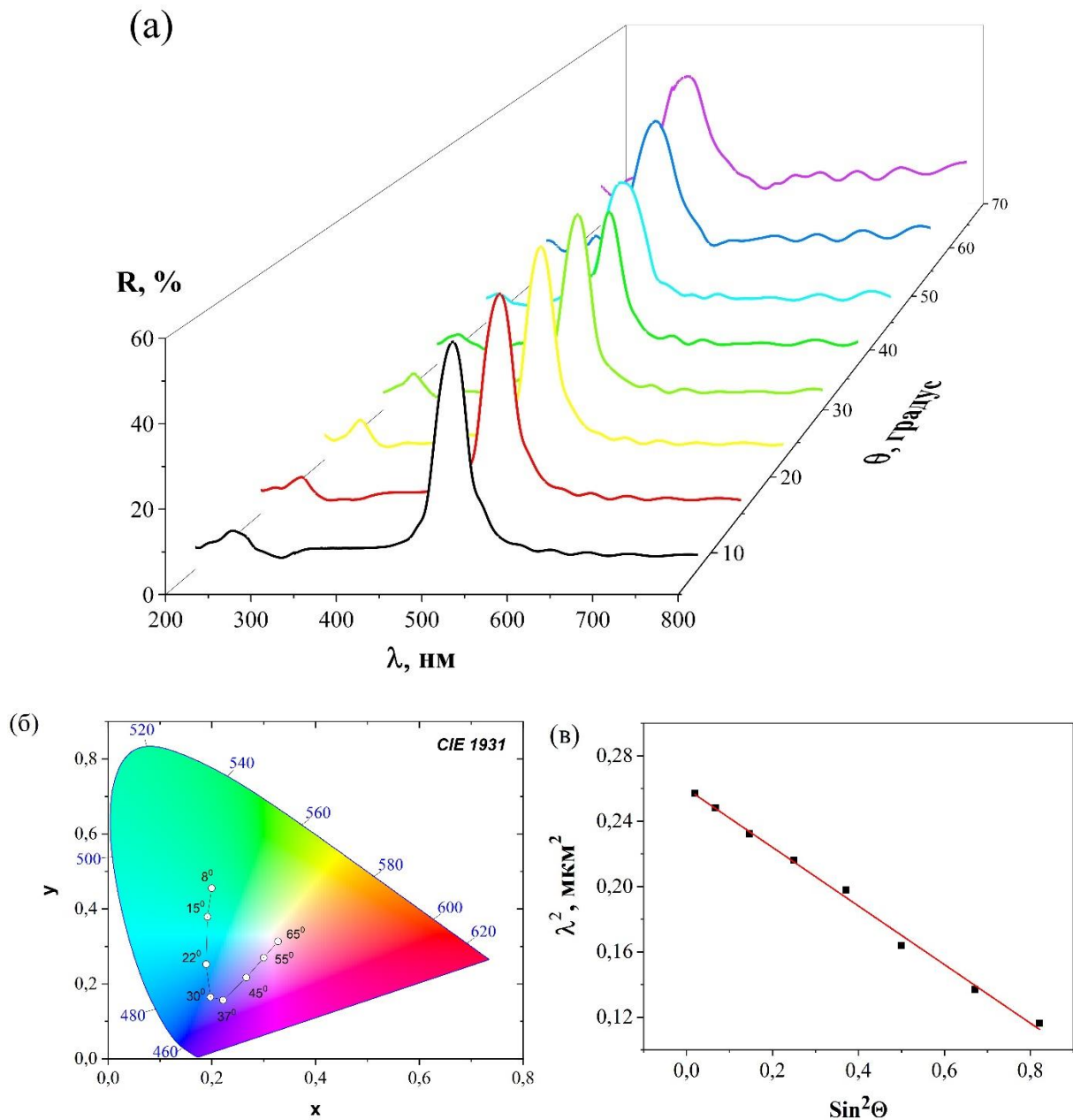


Рис. 62. (а) Спектры зеркального отражения образца 5-инв при различных углах θ регистрации; (б) Структурный цвет ФК при различном угле наблюдения на хроматической диаграмме CIE 1931; (в) Линейная аппроксимация зависимости λ^2 от $\sin^2 \theta$

образца 5-инв: $d_{111} = 211 \pm 3$ нм. Исходя из d_{111} можно получить диаметр сферических полостей в инвертированном ФК, который в данном случае составляет около 258 нм и хорошо согласуется с диаметром сферических частиц SiO_2 в темплате (см. таблицу 5: 260 ± 6 нм). Данное соответствие доказывает, что метод инвертирования является неразрушительным и сохраняет исходную структуру и упорядоченность. Используя закона Брэгга-Снелла легко можно получить значение $n_{eff} = 1.21 \pm 0.02$. В модели эффективной среды: $n_{eff} = \sqrt{n_{ETPTA}^2 f_{ETPTA} + n_{air}^2 (1 - f_{ETPTA})}$ (4); где n_{etpta} – показатель преломления фоторезиста ЕТРТА, $f_{etpta} = 0.26$ – объемная доля занимаемого ЕТРТА в инвертированном ФК и $n_{air} = 1$ – показатель преломления воздуха, содержащегося в пустотах инвертированного опала. Таким образом, значение $n_{etpta} \approx 1,67$ может быть получено из n_{eff} . Это значение значительно превышает показатель преломления мономера ЕТРТА ($n = 1.47$), кремнезема ($n = 1.45$) и позволяет рассматривать ЕТРТА как один из перспективных фоторезистов для создания ФК.

На рис. 63 приведены спектры зеркального отражения некоторых инвертированных опалов из ЕТРТА, которые были получены из темплатов серии: 3, 4, 5, 6, 8 и 9. На всех образцах видны две основные пики отражения, которые связаны с первым и вторым стоп-зонами.

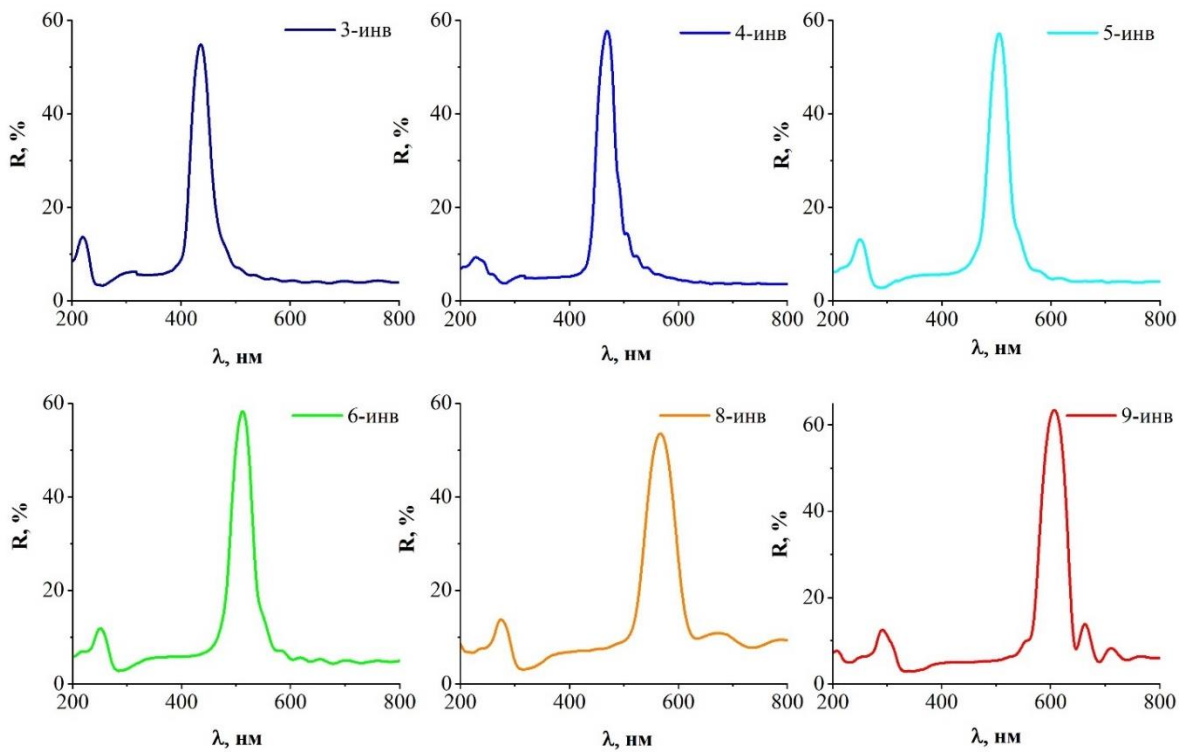
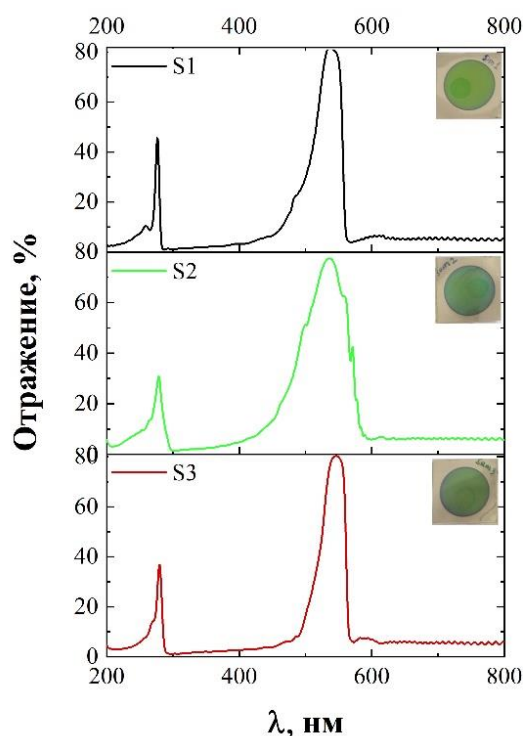


Рис. 63. Спектры зеркального отражения под углом 8^0 к нормали от поверхности некоторых полученных инвертированных ФК на основе ЕТРТА: 3-инв, 4-инв, 5-инв, 6-инв, 8-инв и 9-инв, соответственно.

Смещение в синюю область после инвертирования наблюдается на всех образцах, что связано с уменьшением эффективного показателя преломления после инвертирования. Инвертированные пленки из ЕТРТА полностью сохраняют структуру исходного темплата, что ранее не было достигнуто в работе [159]. При этом они имеют не только большую, чем опаловый темплат, пористость, но и большую механическую прочность и характеризуются более высокими пиками отражения в области фотонной стоп-зоны [146].

Анодные пленки оксида алюминия, проявляющие свойства одномерных фотонных кристаллов, были получены циклическим анодированием, как описано в работах [75, 160].

Полученные пленки анодного оксида алюминия (АОА) были прозрачны в видимой области спектра и изменяли свой цвет при изменении угла наблюдения. Анализируемые образцы обладают свойствами, присущими одномерным фотонным кристаллам, благодаря наличию в их структуре слоев с разной пористостью и, как следствие, с разными эффективными показателями преломления. При этом важно отметить, что толщина данных слоев зависит от зарядов, протекающих на стадиях малой и большой плотностей тока, а, следовательно, легко поддается контролю с помощью варьирования параметров анодирования. Спектры зеркального отражения при угле 8° к нормали, снятых с помощью спектрофотометра, для образцов S1, S2 и S3 приведены на рис. 64. Спектры пропускания оксидных пленок снимали после селективного



растворения алюминия с обратной стороны во всех трех образцах. Из спектров зеркального отражения (рис. 64) видно, что при сокращении периода импульсов анодирования с 0.05 до 0.15 % (для образцов S1 и S3, соответственно) положение первой и второй стоп-зоны сдвигается в сторону более длинных волн (от 531 до 550 нм). Заряд каждого последующего цикла анодирования уменьшался на 0.05, 0.1 и 0.15 %, чтобы компенсировать эффект химического травления верхних пористых оксидных слоев в кислом электролите. Это свидетельствует о том, что толщина этих периодических слоев увеличивается, и сумма эффективных показателей преломления слоев с малой и высокой пористостью также увеличивается, следовательно, дифракция от этих слоев будет наблюдаться при более

Рис. 64. Спектры зеркального отражения, снятые при угле 8° к нормали для трех полученных ФК

высоких длинах волн. Все параметры электрохимического синтеза и характеристика полученных одномерных ФК на основе АОА приведены в таблице 3. Далее для сенсорных приложений был использован образец S1, поскольку этот образец обладает наименьшим значением полуширины на полувысоте ($\Delta\lambda$), соответственно, большим значением Q-фактора (добротность). Большое значение Q-фактора соответствует высокому значению чувствительности рефрактометрического сенсора [98].

Таблица 3. Характеризация полученных одномерных ФК на основе АОА

Образец	t_1, c	I_1, mA	t_2, c	I_2, mA	$t_{общ.}, ч$	Сокращение интервала, %	Q-фактор $\lambda_1/\Delta\lambda$	λ_1, nm
S1	555	2.2	100	12.3	17	0.05	14.6	531
S2	555	2.2	100	12.3	17	0.1	7.1	547
S3	555	2.2	100	12.3	17	0.15	12.3	550

Микроструктура и оптические свойства образца S1 были подробно исследованы [161]. Изображение поперечного скола образца S1, полученное с помощью растровой электронной микроскопии, показано на рис. 65.

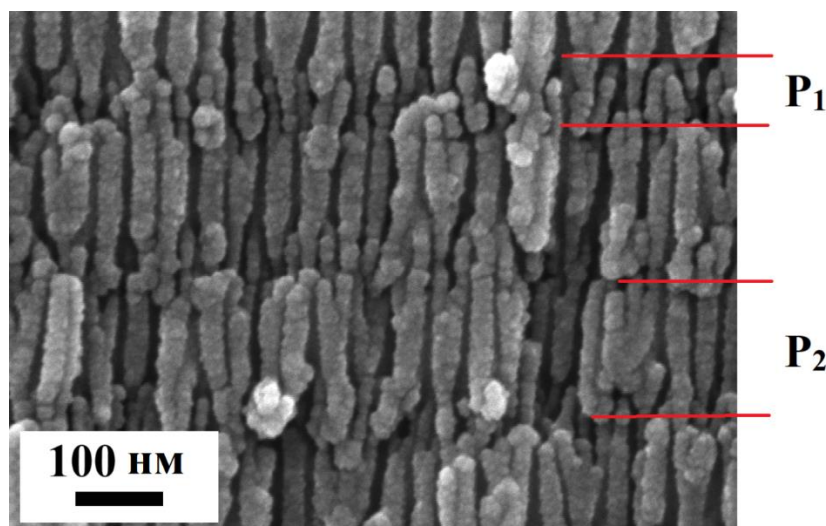


Рис. 65. Микрофотография РЭМ поперечного сечения 1D ФК из АОА (образец S1) [161].

Структура состоит из чередующихся слоев с различной пористостью (P_1 и P_2). Оптические свойства пленок 1D ФК из АОА, полученных в аналогичных условиях, также были описаны в работах [161, 162]. На рис. 66а приведены угловые зависимости спектров

отражения образца S1. Положение максимумов описывается с помощью формулы Брэгга–Снелла (формула 2). Полученные пленки анодного оксида алюминия были прозрачны в видимой области спектра и изменяли свой цвет при изменении угла наблюдения (вставка рис. 66а), т.е. с увеличением углов обзора наблюдается смещение фотонной стоп-зоны в синюю область спектра. На всех кривых в длинноволновой области спектра наблюдаются также осцилляции, соответствующие резонансу Фабри-Перо в верхнем аperiodическом слое и (более мелкие) во всей толще пленки. Убывание коэффициента пропускания в области малых длин волн может быть связано с рассеянием света как на внутренних неоднородностях структуры, так и на неровностях поверхности.

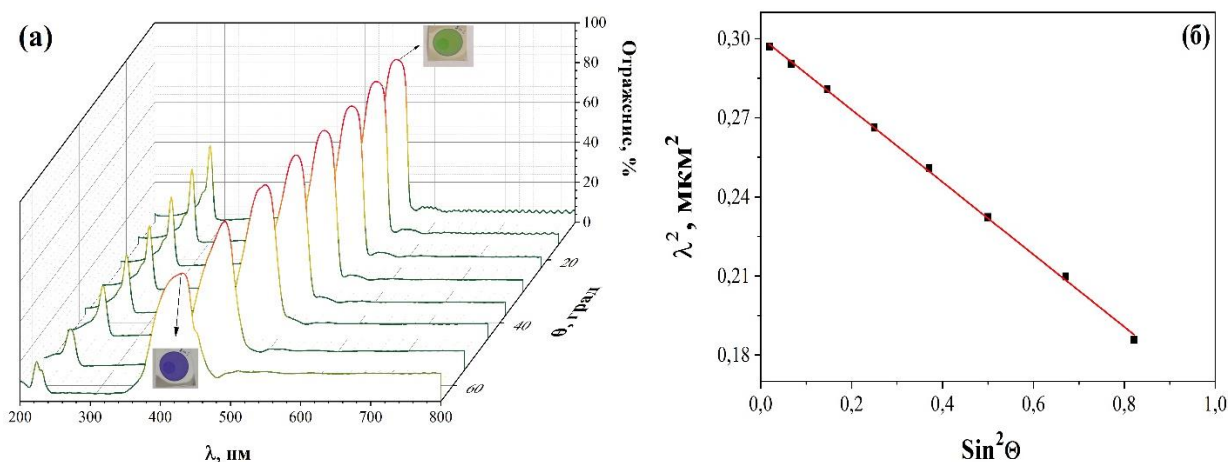


Рис. 66. (а) Спектры зеркального отражения от лицевой стороны образца S1 при различных углах θ регистрации излучения; (б) Линейная аппроксимация зависимости λ^2 от $\sin^2 \theta$.

Чтобы рассчитывать параметры ФК необходимо построить график зависимости λ^2 от $\sin^2 \theta$ для пика отражения под разными углами. Данная зависимость для максимума пика отражения для первой стоп-зоны показано на рис. 66б. Параметры d и n_{eff} , были получены линейной аппроксимацией зависимости λ^2 от $\sin^2 \theta$. Также были рассчитаны параметры ФК исходя из спектров, полученных из обратной стороны пленок. Различие в периодах структуры с лицевой и обратной стороны пленок ФК согласуется с использованной степенью сокращения каждого последующего цикла анодирования на 0.05% (для образца S1).

4.1.2. Рефрактометрический сенсор на основе АОА

Фотонные кристаллы на основе пленок анодного оксида алюминия демонстрируют четкое смещение стоп-зоны при пропитке различными жидкостями. На рисунке 67а показаны примеры нормализованных спектров отражения образца S1 АОА, пропитанного

водой, глицерином и их смесью с 46 масс. % глицерина. Изменение во времени спектрального положения пика отражения во время пропитки смесью этанола 42.5 масс. % и дальнейшей сушки показано на рис. 67б. Как видно из рисунка пропитка приводит к красному смещению положения фотонной стоп-полосы, в то время как сушка приводит к ее восстановлению. Оба процесса завершаются через 20 минут. Соответственно, продолжительность пропитки и сушки была выбрана равной 20 минутам в дальнейших экспериментах с водно-этанольными смесями. На вставке рис. 67б показана схема измерения спектров отражения в процессе пропитки ФК различными жидкостями.

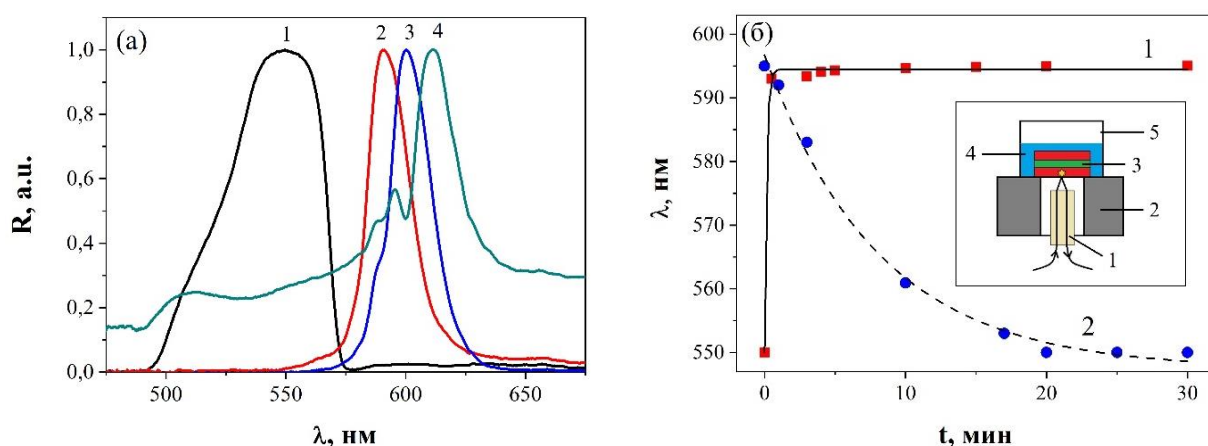


Рис. 67. (а) Нормализованные спектры отражения ФК из АОА в сухом состоянии - 1 и погруженного в различные жидкости: воду - 2, вода с 46 масс. % глицерином - 3 и чистый глицерин - 4; (б) Временные зависимости максимума стоп-зоны ФК при пропитке смесью вода-этанол (42.5 масс. %) (квадраты) и последующей сушке (круги). Размер символов соответствует размеру столбцов ошибок. На вставке: схема измерения (1 – волоконно-оптический зонд; 2 – монтажная платформа; 3 – образец; 4 – анализируемая жидкость; 5 – пластиковый сосуд) [161]

Подробные данные о положении пика отражения для смесей вода-глицерин и вода-этанол приведены на рис. 68а в сравнении с расчетами, основанными на формуле дифракции Брэгга ($m\lambda_{max} = 2dn_{eff}$), где d - период структуры фотонного кристалла из АОА, λ - длина волны отраженного света в вакууме. Соответствующие данные для зависимости полной ширины на половине высоты (FWHM) пика от состава водно-спиртовых смесей показаны на рис. 68б. Эффективный показатель преломления в случае одномерного ФК из АОА определяется по аналогичной формуле (4): $n_{eff} =$

$$\sqrt{n_i^2 P + n_{AOA}^2 (1 - P)}; \text{ где } n_i - \text{показатель преломления среды внутри пор (воздух или проникающей жидкости), } n_{AOA} = 1.76 - \text{показатель преломления оксида алюминия, а } P -$$

пористость, усредненная по чередующимся слоям. Уравнение (4) справедливо, если мы пренебрегаем коэффициентом деполяризации пор. Справочные данные для показателей преломления жидкостей n_i были взяты из [163], а другие параметры, использованные в расчетах, составляли $d = 186.1$ нм и $P = 0.435$. Как видно из рис. 68а, немонотонная зависимость была получена для водно-этанольных смесей из-за немонотонных изменений их показателей преломления [164], тогда как для водно-глицериновых смесей она была почти линейной. Все экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными кривыми; положение пика отражения $\lambda = 549.6$ нм для сухого образца (с воздухом в каналах, $n_i = 1$) также было получено с теми же параметрами. Таким образом, фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия являются рефрактометрическими, поскольку экспериментальные и теоретические кривые совпадают (рис. 68а) и могут быть использованы в качестве датчика для определения показателя преломления и состава различных водно-спиртовых смесей.

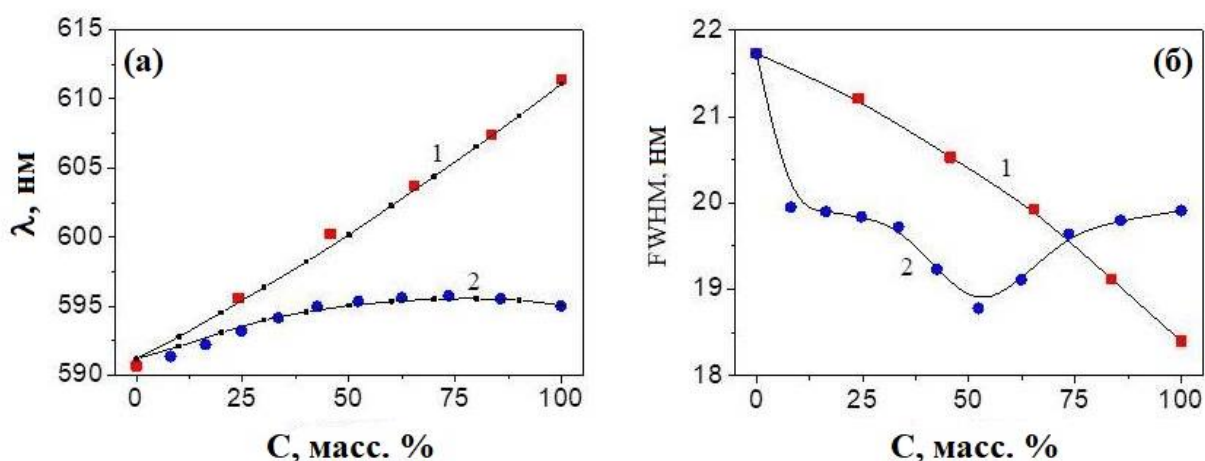


Рис. 68. Зависимость длины волны (а) и ширины пика (б) первой стоп-зоны ФК от состава погружаемой жидкости. Экспериментальные данные для смесей вода-глицерин (1) и вода-этанол (2) показаны квадратами и кружками, соответственно. Размер символов соответствует размеру столбцов ошибок. Черные точки, соединенные линиями (а), являются расчетными данными в соответствии с (1) и (2) с использованием справочных данных о показателе преломления жидкостей из [163]

В соответствии с рис. 67а и 68а, пики спектров отражения находятся при 591 нм для воды ($n_i = 1.333$) и при 611 нм для глицерина ($n_i = 1.474$). Основываясь на этих данных, была рассчитана чувствительность показателя преломления образцов $\Delta\lambda/\Delta n = 142$ нм/RIU. Это значение больше, чем указано в работах [165, 166] (см. Табл. 4) и сопоставимо с таковым как в работе [167], но ниже, чем чувствительность, продемонстрированная авторами работы

[98] с использованием ФК с градуированной решеткой (441 нм/RIU) и полученная в статье [168] с использованием аподизированных образцов (390 нм/RIU). Дополнительное химическое травление было применено для повышения пористости и соответствующей объемной доли анализируемой жидкости в [98, 168]. Пористость наших образцов составляла около 44 об. %. Мы могли бы увеличить пористость P и повысить соответствующую чувствительность к показателю преломления, по крайней мере, в два раза за счет дополнительного травления, но в этом случае образцы стали бы очень хрупкими. С другой стороны, это очевидно из рис. 68а, что даже без такого травления достигнутой чувствительности 142 нм/RIU было достаточно для определения состава смесей вода-этанол и вода-глицерин с точностью до 1 масс. %.

Таблица 4. Литературные данные чувствительности показателя преломления 1D ФК.

Техника изготовления 1D ФК из АОА	Значение чувствительности сенсоров, нм/RIU	Литература
Периодическая модуляция плотности тока	71	[165]
Синусоидальный ток анодирования	109	[166]
Многоступенчатая псевдосинусоидальная модуляция напряжения	164	[167]
Градуированное анодирование с дополнительным химическим травлением	441	[98]
Стратегия аподизации с дополнительным химическим травлением	390	[168]
Колебание тока прямоугольной формы	142	Наши образцы

FWHM пика в спектре отражения (рис. 68б) уменьшается с увеличением показателя преломления водоглицериновых смесей из-за падения оптического контраста в пропитанном образце. Для водно-этанольных смесей немонотонный характер зависимости аналогичен характеру, показанному на рис. 68а. Однако полная корреляция FWHM с показателем преломления отсутствует (жидкости с разными показателями преломления могут давать одинаковую ширину пика), поэтому этот параметр, а также высота пика не подходят для количественного анализа. Стоит отметить, что ширина пика очень

чувствительна к несовершенству и неоднородности структуры. Следует также учитывать несоответствие стоп-зоны для лицевой и обратной стороны пленок ФК из АОА [162]. Такое несоответствие может привести не только к расширению пика отражения, но и к появлению дополнительного максимума на его левой стороне, как показано на кривой 4 рис. 67а. Данные, показанные на рис. 68, были получены для одного и того же образца, многократно пропитанного различными жидкостями, и наблюдалась хорошая воспроизводимость в спектральном положении стоп-зоны. После последней пропитки 24 масс. % раствором глицерина образец выдерживали в сухом состоянии в течение 2 месяцев. Затем были проведены дополнительные измерения для контроля воспроизводимости. Было установлено, что оптические свойства образца изменились: стоп-зона сдвинулась примерно на 5 нм в сторону более длинных длин волн, как в сухом состоянии, так и с водой. Известно, что АОА, полученный в высококонцентрированном сернокислотном электролите, обладает низкой химической стабильностью [169] и подвергается структурным изменениям при нагревании в растворах на водной основе [170]. Поэтому для исследования стабильности образцов был использован новый образец (образец S3, см. таблицу 3) и было проведено 10 циклирований, состоящих из пропитки водой в течение 20 минут при 70 °С и дальнейшей сушки в течение 20 минут при той же температуре. Соответствующие изменения в спектре пропускания показаны на рис. 69.

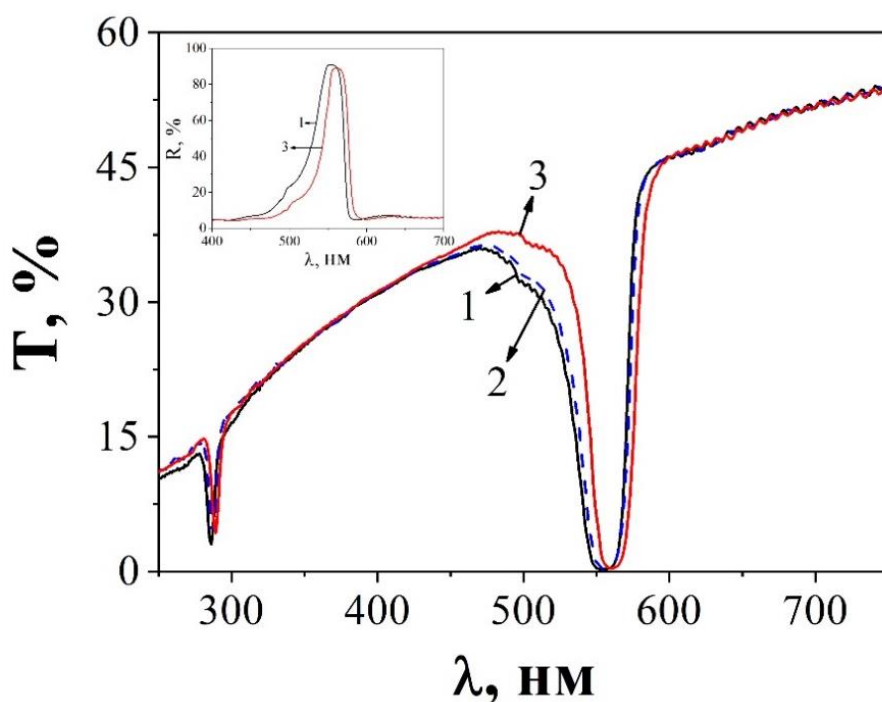


Рис. 69. Спектры пропускания и отражения (см. вставку) исходного ФК из АОА (1) и того же образца после 4 (2) циклов и 10 (3) циклов пропитки и высушивания [161]

Из рис. 69 видно, что после 4 циклов пропитки и высушивания ФК изменения в спектре были незначительными, а положение минимума спектра не изменилось. Однако, после 10 циклов пропитки и сушки появилось красное смещение минимума стоп-зоны около 5 нм (от 555 нм до 560 нм). Еще больший сдвиг примерно на 7 нм (с 554 нм до 561 нм) наблюдался для пика отражения (см. вставку на рис. 69). Это означает, что эффективный показатель преломления стал выше. С другой стороны, период осцилляции Фабри-Перо, наблюдаемый в длинноволновой области обоих спектрах (пропускания и отражения) (рис. 69) были уменьшены примерно на 1 %. Этот факт указывает на то, что некоторое количество материала было удалено в процессе промывки, поэтому наблюдалось снижение эффективного показателя преломления, усредненного по всей толщине образца. Такие противоречивые результаты можно объяснить таким предположением, что во время многократной пропитки водой и сушки некоторые примеси были перераспределены из нижней части пленки АОА в объем образца и/или частично удалены из пористой структуры потоком воды. В таком случае усредненный показатель преломления уменьшился бы, в то время как эффективный показатель преломления верхних слоев, образующих пик отражения, увеличился бы. Таким образом, стабильность образца является существенным ограничением в современном состоянии технологии сенсоров. Деградация анодного оксида алюминия в чистой воде может быть вызвана растворением водорастворимых полигидроксикомплексов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и их дальнейшим осаждением в форме $[Al(OH)_4]^-$ [171]. Для повышения химической стабильности пористого анодного оксида алюминия были предложены различные подходы, такие как модификация стенок пор [171] и кристаллизация первоначально аморфного АОА при высоких температурах [172].

4.1.3. Сенсорные свойства пленок ФК опалового типа

Полученные опаловые ФК зарекомендовали себя как перспективные сенсоры состава жидкостей (в частном случае спиртов). Визуально наблюдали изменение цвета ФК при его погружении в водно-спиртовые растворы. На рис. 70а показаны спектры пропускания образца 4 (см. таблицу 2) до и после погружения в следующие жидкости: вода, 70 мас. % этиленгликоль в воде и чистого этиленгликоля. На рис. 70б приведен график зависимости положения первой фотонной стоп-зоны опалового ФК для образца 4 от показателя преломления погружаемых жидкостей со следующими значениями: 1.333 (вода), 1.4034 (70 масс. % этиленгликоль в воде) и 1.4318 (чистый этиленгликоль). Спектральные сдвиги, полученные из рис. 70а суммированы на рис. 70б. На рисунке четко показана линейная зависимость $\lambda(n)$, что согласуется с уравнением (2 и 4). Поскольку спектр пропускания был

снят под прямым углом и было зарегистрировано положение первой фотонной стоп-зоны, то следовательно уравнение (2) выглядит следующим образом:

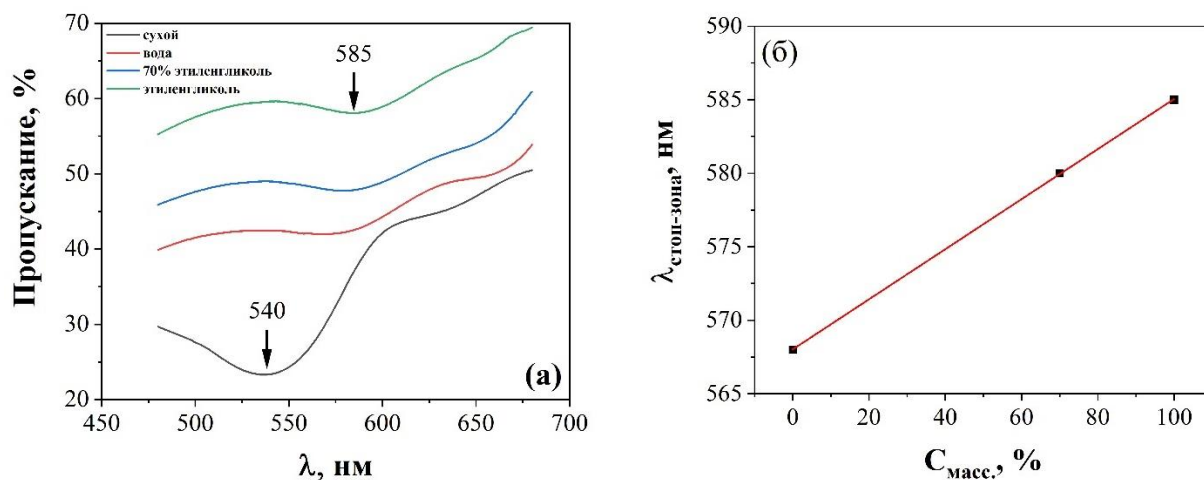


Рис. 70. (а) Спектры пропускания образца 4 до и после погружения в водно-спиртовые смеси (вода-этиленгликоль); (б) Зависимость минимума длина волны фотонной стоп-зоны (для того же образца) от состава смеси вода-этиленгликоль.

$\lambda_1 = 2dn_{eff}$, где $n_{eff} = (n_{SiO_2}^2 f + (1 - f)n_i^2)^{1/2}$, n_i – показатель преломления исследуемого аналита. В случае сухого образца, находящегося в воздухе $n_i = 1$. Исходя из этих формул было рассчитано теоретическое значение минимума фотонной стоп-зоны (зная диаметр сферических частиц и положение стоп-зоны образцов в сухом виде) при пропитке смесями вода-этиленгликоль. Было установлено, что эти значения меньше экспериментальных, что говорит о том, что сенсоры на основе сферических частиц SiO₂ не являются рефрактометрическими. В данном случае на смещение стоп-зоны влияет не только изменение показателя преломления исследуемого спирта, но и размеры сферических частиц в результате набухания. Исходя из наших расчетов при детектировании чистого этиленгликоля сферические частицы расширяются

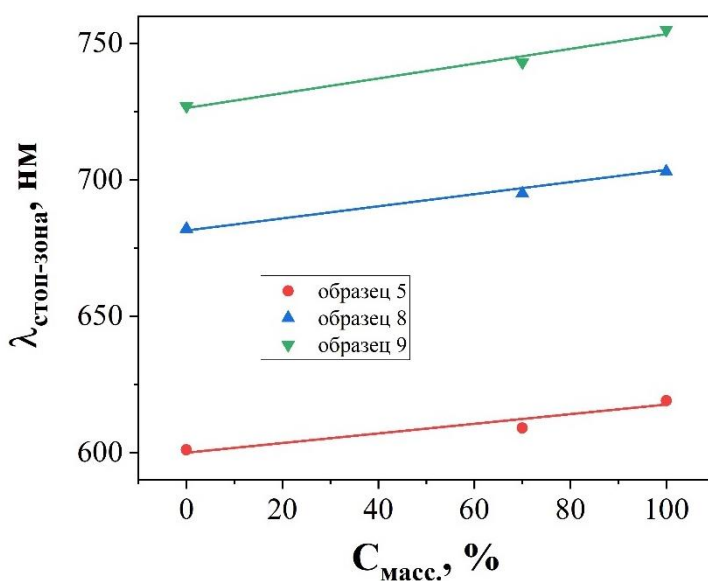


Рис. 71. Зависимость смещения фотонной стоп-зоны при погружении образцов: 5, 8 и 9 в смесь вода-этиленгликоль.

на 2 %. Угол наклона в графике зависимости λ (n) соответствует чувствительности данного сенсора и примерно составляет 170 нм/RIU (refractive index unit). Чувствительность была рассчитана относительно влажного образца водою. Среди большинства сенсоров на основе одномерных ФК это значение является относительно высоким, но при сравнении с сенсорами из инвертированных ФК оно мало. Таким же образом были исследованы сенсорные свойства других образцов (опаловых ФК). На рис. 71 показан график зависимости смещения фотонной стоп-зоны от содержания погружаемой жидкости состава вода-этиленгликоль для образцов из серии: 5, 8 и 9. Для образцов 5, 8 и 9 наклон прямой аппроксимации постепенно растет с ростом диаметра частиц SiO₂. Отсюда можно сделать вывод, что опаловые сенсоры, изготовленные из больших сферических частиц, более чувствительны по отношению к сенсорам, состоящих из частиц меньшего диаметра. Для данных сенсоров (образцы 5, 8 и 9) значения чувствительности составляют 182 нм/RIU, 212 нм/RIU и 280 нм/RIU. соответственно. Несмотря на достаточно высокую (относительно анодного оксида алюминия) чувствительность, сенсоры состава жидкостей на основе опалов имеют ряд недостатков. Во-первых, вследствие механически неустойчивой системы опаловой пленки существует большая вероятность её разрушения при неаккуратном обращении с ней. Во-вторых, это долгое время отклика (время пропитки составляет около 20 мин) для опаловых ФК и АОА, что ограничивает их применение во многих экспресс тестах. Поэтому в дальнейшем было уделено внимание инвертированным ФК, поскольку такие ФК являются одновременно и высокопористыми, и механически достаточно прочными. Более того инвертированные ФК на основе ЕТРТА, как уже было рассмотрено в разделе синтеза образцов, являются гибкими пленками, что в свою очередь открывает новые перспективы в плане сенсорных применений.

4.1.4. Сенсорные свойства инвертированных ФК из ЕТРТА

Инвертированные ФК из ЕТРТА показали себя как конкурентоспособные сенсоры состава жидкостей (водно-спиртовых растворов) и вполне могут быть использованы в качестве экспресс тестов для детектирования спиртов [173]. В качестве сенсора состава жидкостей был протестирован образец 5-инв (темлат 5 после инвертирования с фоторезистом ЕТРТА), где первая фотонная стоп-зона $\lambda_{\text{стоп-зона}} = 505$ нм в сухом состоянии. На рис. 72а показаны спектры пропускания света для пленки инвертированного опала из ЕТРТА до и после погружения ее в воду ($n = 1.3330$) и в различные спирты: этанол ($n = 1.3613$), изопропанол ($n = 1.3773$), н-бутанол ($n = 1.3993$) и этиленгликоль ($n = 1.4318$).

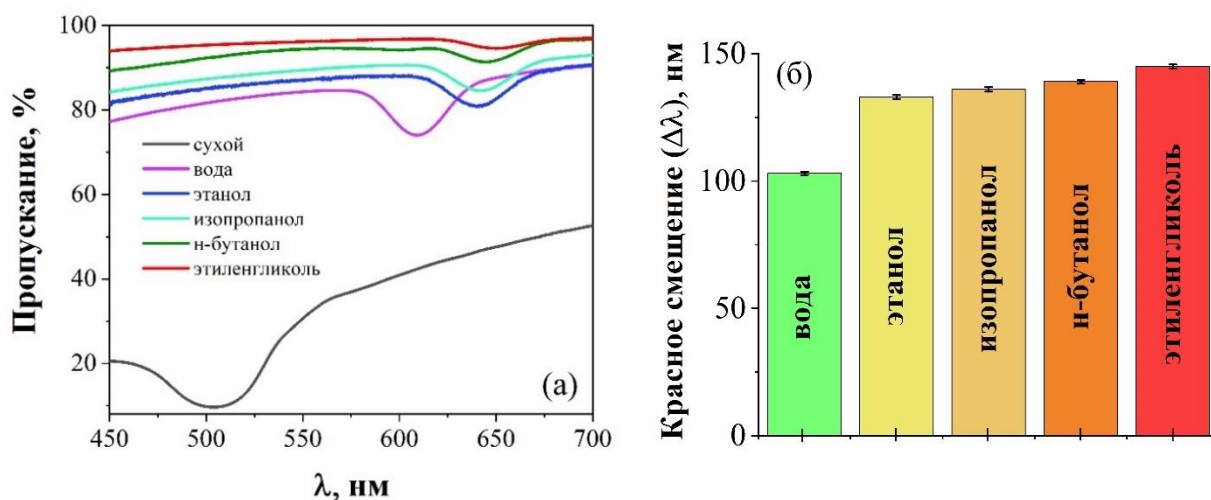


Рис. 72. (а) Спектры пропускания образца 5-инв, погруженного в воду и в различные спирты: этанол, изопропанол, н-бутанол и этиленгликоль; (б) Соответствующие значения смещения фотонной стоп-зоны при погружении ФК в воду и в спирты относительно сухого образца [173]

Первоначальный структурный цвет инвертированного ФК из ЕТРТА был зеленым (образец 5-инв), при погружении в растворы спиртов окраска поменялась на красную. Гистограмма смещения значения минимума первой фотонной стоп-зоны при погружении в воду и в спирты относительно сухого образца приведена на рис. 72б. Смещение минимума фотонной стоп-зоны связано с изменением эффективного показателя преломления материала или может быть связано с изменением периода структуры. Также из гистограммы смещения фотонной стоп-зоны видно, что инвертированные ФК из ЕТРТА распознают различные спирты с близкими значениями показателя преломления. Стоит отметить, что в отличие от одномерных ФК из АОА и опаловых ФК из SiO₂, инвертированные ФК из ЕТРТА при погружении моментально (в течение нескольких секунд) пропитываются спиртами, что ускоряет процесс детектирования и дальнейшего исследования. Пропитку пленок можно визуально наблюдать по изменению окраски ФК, погруженного в спиртах.

Согласно закону Брэгга-Снелла, положение фотонной стоп-зоны смещается в зависимости от изменения эффективного показателя преломления, что делает их перспективными материалами для сенсорных применений. На рис. 73 продемонстрировано использование пленки инвертированного ФК из ЕТРТА (образец 5-инв) в качестве сенсора состава водно-спиртовых смесей. Спектры пропускания регистрировались для одной и той же пленки, пропитанной различными водно-этанольными смесями (рис. 73а).

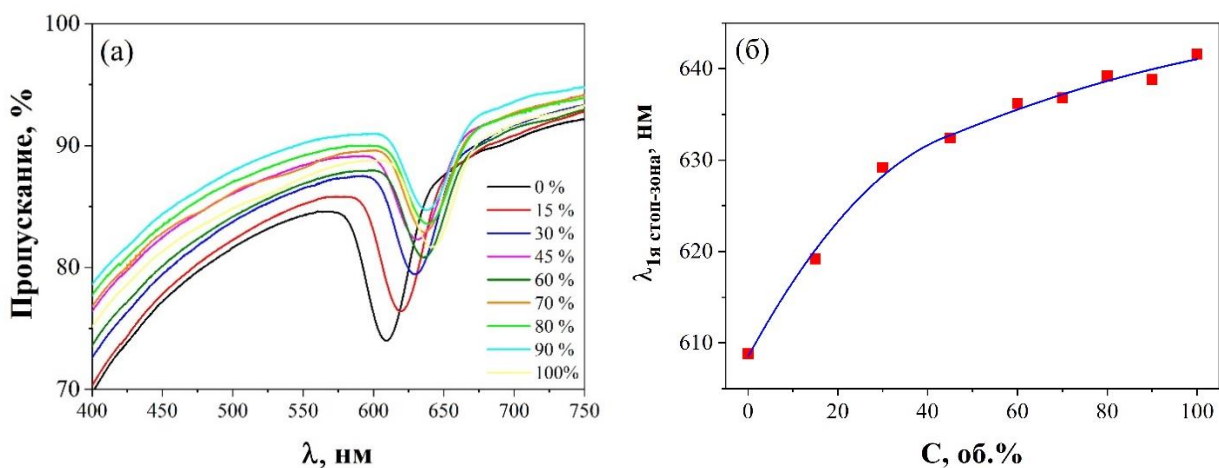


Рис. 73. (а) Спектры пропускания инвертированных ФК из ЕТРТА, погруженных в смеси вода-этанол в различном объемном соотношении этанола в воде; (б) Зависимость положения минимума спектра пропускания от концентрации этанола в воде [173].

Положение стоп-зоны монотонно сдвигается с увеличением концентрации этанола в воде (рис. 73б). Это не тривиальный результат, потому что показатель преломления 80 %-ного раствора этанола больше, чем у абсолютного спирта, и это одна из главных проблем для спиртовой рефрактометрии. Материал ФК из ЕТРТА расширяется в среде водно-этанольных смесей и это может привести к дополнительному смещению фотонной стоп-зоны. Для точного определения минимума пропускания была использована

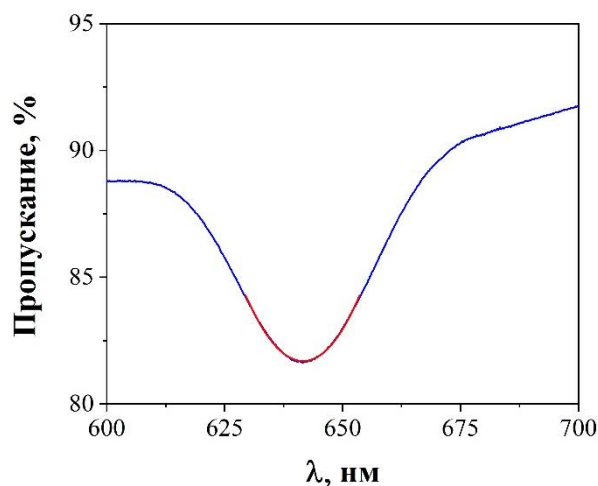


Рис. 74. Аппроксимация минимума пропускания с помощью кубической функции.

кубическая функция для аппроксимации спектра пропускания. На рис. 74 приведен пример аппроксимации спектра пропускания для случая смеси с составом 100 % этанола. По данным кубической аппроксимации был построен градуировочный график. Расчеты выполнены в предположении постоянного периода структуры ФК. Полученные градуировочные зависимости позволяют использовать данный образец в качестве сенсора для определения состава смесей: вода-этанол, вода-этиленгликоль. В данном случае значение минимума в спектре пропускания будет соответствовать смеси с определённым составом. Спектры пропускания образца (5-инв) при пропитке смесями вода-этиленгликоль приведены на рис. 75а. Из рис. 75б видно, что наблюдается красное смещение минимума

спектральной зависимости $T(\lambda)$ с ростом содержания спирта в смеси, величина смещения увеличивается монотонно, что является характерным для смесей вода-этиленгликоль. Такие же эксперименты по пропитке были проведены и для других образцов инвертированных ФК из ЕТРТА.

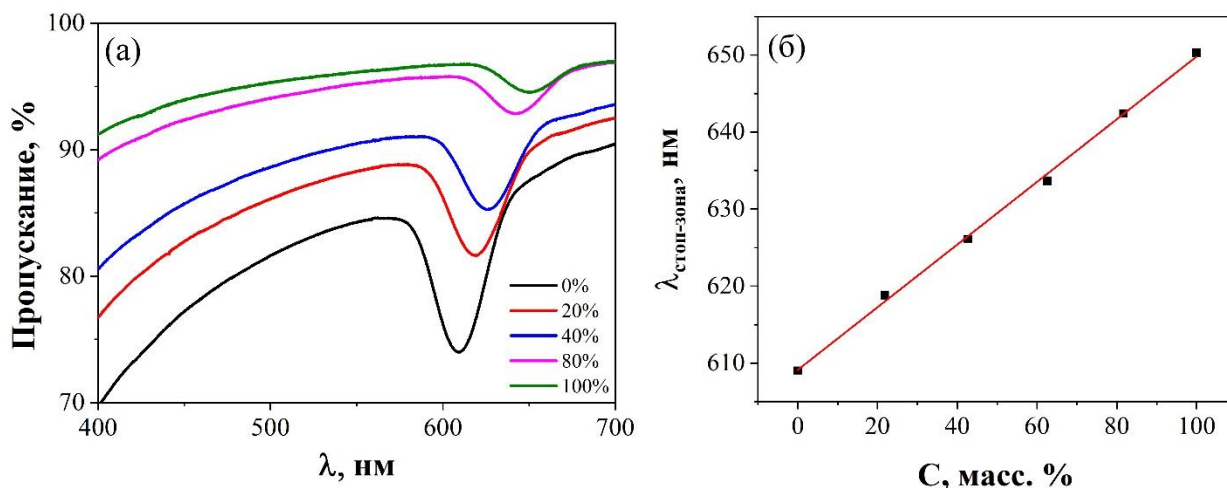


Рис. 75. (а) Спектры пропускания образца 5-инв, погруженного в смеси вода-этиленгликоль; (б) Зависимость положения минимума пропускания от содержания этиленгликоля в воде [173].

При построении рис. 75б, рис. 73б и теоретических кривых на одном графике, можно наглядно увидеть сравнение экспериментальных данных с теоретическими (рис. 76). Теоретическая кривая была построена на основе того, что при погружении ФК в спиртовые смеси, период ФК не меняется подобно рефрактометрическим сенсорам. Как видно из рис. 76, в обоих случаях наблюдается красное смещение минимума спектральной зависимости $T(\lambda)$ с ростом содержания спирта в смеси, причем для обоих спиртов величина смещения увеличивается монотонно. Соответствующие зависимости положения минимума коэффициента пропускания от содержания того и другого спирта $\lambda(C)$ приведены на рис. 76 (линии 3 и 4 для этанола и этиленгликоля, соответственно). Пунктирные линии 1 и 2 соответствуют расчетам по формуле (2) для постоянного межплоскостного расстояния $d = 211$ нм с использованием аппроксимированных справочных данных для показателей преломления водно-спиртовых смесей [174]. Обе расчетные кривые лежат чуть ниже экспериментальных данных. Это свидетельствует о том, что период фотонно-кристаллической решетки не остается неизменным: очевидно, жидкости проникают в фоторезист и вызывают его расширение, как это ранее было установлено в работе [69]. Стоит также обратить внимание на то, что разница между экспериментальными и

расчетными данными для этанола оказывается больше, чем для этиленгликоля, в результате чего экспериментальные линии 3 и 4 (рис. 76) пересекают друг друга.

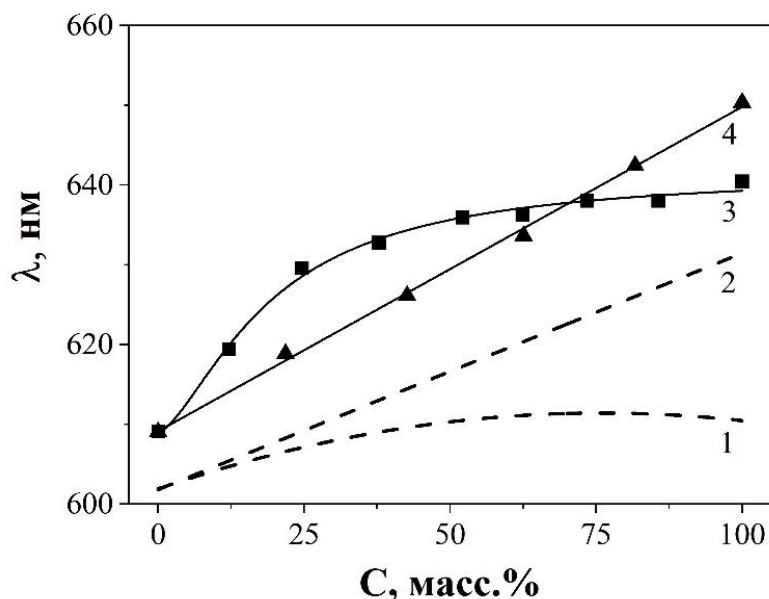
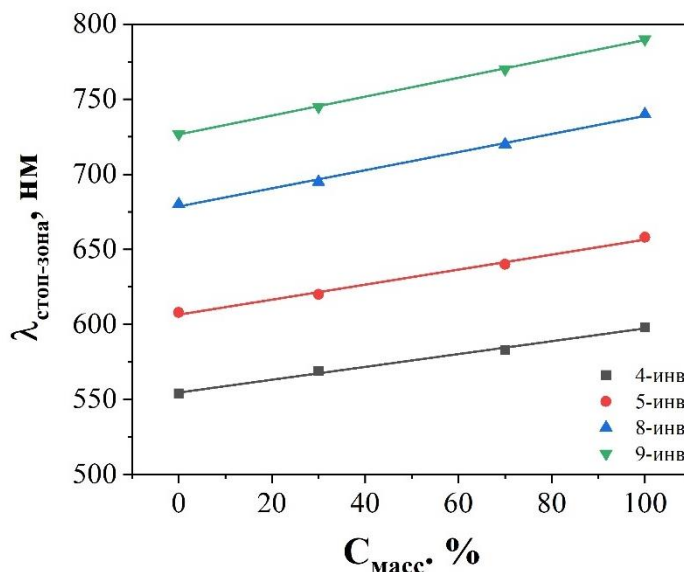


Рис. 76. Зависимость длины волны, соответствующей минимуму коэффициента пропускания, от содержания спирта в воде $\lambda(C)$: 1 и 3 – этанол, 2 и 4 – этиленгликоль. Линии 1 и 2 соответствуют зависимостям, рассчитанным теоретически для постоянного значения $d = 211$ нм, а линии 3 и 4 – полученным из экспериментальных данных.

Это означает то, что этанол вызывает большее расширение ЕТРТА, чем этиленгликоль. Следствием расширения решетки является также монотонный характер зависимости $\lambda(C)$ для этанола. Таким образом, благодаря совместному действию рефрактометрического и химического механизмов отклика, в данной работе ФК позволяют решить основную проблему рефрактометрии спиртов, связанную с неоднозначностью связи между аналитическим сигналом и концентрацией спирта. Заметим, что монотонный отклик на концентрацию метанола и этанола имели также химические сенсоры, предложенные в работах [101, 105, 175]. Влияние расширения ЕТРТА на величину сдвига фотонной стоп-зоны приводит также к большей чувствительности наших образцов по сравнению с чисто рефрактометрическими ФК сенсорами. В соответствии с рис. 76, чувствительность к этанолу составляет 0.83 нм/масс. % до 30 масс. % и 0.12 нм/масс. % - выше 50 масс. %; чувствительность к этиленгликолю в воде составляет 0.407 нм/масс. % во всем диапазоне концентраций (поскольку зависимость прямая). При точности регистрации минимума зависимости $T(\lambda)$ порядка 0.5 нм это дает возможность определять содержание этиленгликоля с точностью около 1 масс. %. Если пересчитать полученную чувствительность к этиленгликолю на единицу коэффициента преломления RIU, то

получится величина равная 506 нм/RIU для образца 5 - инв (почти 2.5 раза больше, чем соответствующего опалового ФК – образец 5). Чувствительность ФК сенсоров, как уже было рассмотрено выше на примере опаловых ФК, может быть улучшена также за счет

увеличения периода структуры. На рис. 77 приведен график зависимости минимума пропускания для некоторых полученных образцов от пропитываемой жидкости (смесь вода-этиленгликоль). Как и в случае опаловых ФК наблюдается увеличение чувствительности (наклон на графике) при увеличении периода структуры ФК. Поскольку образцы 4-инв, 5-инв, 8-инв и 9-инв были получены из соответствующих



темплатов (4, 5, 8 и 9, см. таблицу 2), при увеличении порядковых номеров образцов в соответствии с таблицей 2, будет увеличиваться период ФК. Увеличение периода инвертированного ФК из ЕТРТА, в свою очередь, приводит к увеличению чувствительности сенсоров к содержанию этиленгликоля. Поскольку чувствительность ФК сенсоров в основном выражается в нм/RIU, то исходя из смещения минимума пропускания при погружении ФК в чистый этиленгликоль можно рассчитать значение чувствительности для всех образцов относительно воды. Для образцов 4-инв, 5-инв, 8-инв и 9-инв значения чувствительности составляют 445, 506, 607 и 637 нм/RIU, соответственно. Далее рассмотрим сравнение этих величин с чувствительностью чисто рефрактометрических ФК сенсоров. Согласно уравнению (2), чувствительность к коэффициенту преломления пропорциональна межплоскостному расстоянию d , что подтверждается экспериментальными данными [78], поэтому сравнение сенсоров с разными периодами ФК структуры имеет место быть. В работе [176] для инвертированных пленок из TiO_2 с диаметром пустот $D = 210$ нм чувствительность к малым концентрациям этанола (до 70 об. %) была равной всего 0.15 нм/об. %. В работе [177] теоретическая (в соответствии с формулой (2)) чувствительность сенсоров на основе пленок инвертированного опала из WO_3 с периодом структуры 325 нм, что соответствует диаметру пустот $D = 230$ нм, была равной 270 нм/RIU, а полученное для них экспериментальное значение чувствительности оказалось равным 327 нм/RIU. Среди

Рис. 77. Зависимость минимума пропускания от состава смесей вода-этиленгликоль для образцов: 4-инв, 5-инв, 8-инв и 9-инв.

всех публикаций по ФК сенсорам наибольшая чувствительность - 441 нм/RIU была достигнута в работе [98], которая немного превышает некоторые образцы в настоящей работе (с малыми периодами). С другой стороны, в работе [168] чувствительность была равной 390 нм/RIU, а данные всех остальных авторов, собранные в работе [161], варьируются в пределах от 71 до 164 нм/RIU (таблица 4). Эти сравнительные данные позволяют сделать вывод о том,

что разработанный нами сенсорный материал превосходит по чувствительности известные в литературе ФК сенсоры, работающие только на рефрактометрической основе. Стоит также обратить внимание на серьезную проблему рефрактометрических сенсоров

состава жидкостей на основе ФК из анодного оксида алюминия, связанную с их нестабильностью [161]. В этой связи в настоящей работе была изучена

стабильность отклика одного из образцов ФК при многократном заполнении его 40 % - ным раствором этанола с последующим высушиванием на воздухе (рис. 78). Результаты, приведенные на рис. 78, свидетельствуют о том, что существенных изменений в спектральном положении фотонной стоп-зоны не происходит: после 10 пропиток и последней сушки длина волны, соответствующая минимуму коэффициента пропускания, оказалась меньше исходного значения на 0.87 нм, что незначительно превышает погрешности ее определения.

Выводы к главе 4.1

Были изготовлены ФК сенсоры для контроля состава водно-спиртовых смесей на основе одномерного ФК из АОА, опаловые ФК из SiO₂ и инвертированные ФК из ЕТРТА. Было обнаружено, что ФК сенсоры на основе АОА работают только на рефрактометрической основе, а ФК из SiO₂ и ЕТРТА имеют принцип работы смешанных сенсоров (смещение фотонной стоп-зоны происходит за счет изменения показателя

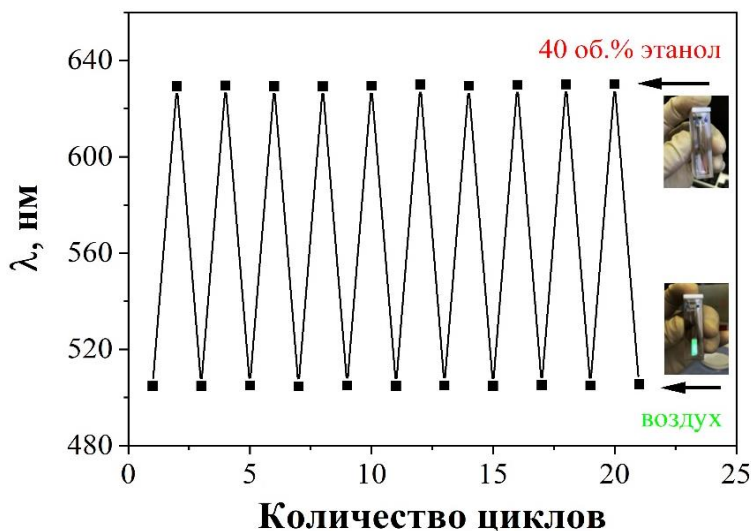


Рис. 78. Изменение длины волны, соответствующей минимуму коэффициента пропускания, при многократном повторении цикла пропитки образца 40 об. % этанолом в воде и сушки на воздухе [173]

преломления и набухания материала сенсора). Было обнаружено, что одномерные ФК из АОО являются нестабильными при многократном использовании. Было выявлено, что чувствительность опалоподобных сенсоров возрастает при увеличении периода ФК. С помощью ФК из ЕТРТА была решена проблема неоднозначности аналитического сигнала от состава водно-этанольных смесей, которые имели место в чисто рефрактометрических сенсорах. Были получены очень высокие значения чувствительности и стабильности в случае инвертированных ФК из ЕТРТА.

4.2. Сенсоры на основе комбинационного рассеяния света

В данной главе будет рассмотрено еще одно перспективное направление применения фотонных кристаллов – сенсоры на основе комбинационного рассеяния (КР) света на примере инвертированных ФК из ЕТРТА. Как уже было показано в разделе 4.1., данные сенсоры имеют высокую чувствительность, механически более прочные и химически инертные свойства (устойчивы к водно-спиртовым смесям, а также к кислотам). Также будут рассмотрены ФК композиты и их возможности применения в области гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

4.2.1. Образцы инвертированных опалов

Пленки инвертированных ФК широко применяются не только в таких областях как детектирование жидкостей и газов, катализ, оптические фильтры, но также могут быть и потенциальными кандидатами в области усиления взаимодействия лазерного света с веществом. В настоящей работе нами впервые было проведено исследование усиления спонтанного комбинационного рассеяния света в пленках ФК без плазмонных наночастиц. Ранее, как уже было рассмотрено в разделе литературного обзора, в работе [140] было впервые предложено усиление вынужденного комбинационного рассеяния в матрицах опаловых ФК. Образцы, которые были использованы для данной цели, подробно рассмотрены в разделе 4.1.1. Для удобства дальнейших рассуждений основные параметры использованных инвертированных ФК из ЕТРТА для усиления КР приведены в таблице 5.

Таблица 5. Основные параметры использованных инвертированных ФК из ЕТРТА, для усиления комбинационного рассеяния.

Название образца	Диаметр SiO ₂ в соответствующих темплатах, нм	Максимум отражения в спектре темплатов, нм	Максимум отражения в спектре инвертированных ФК	Оптическая толщина пленок инв. ФК, $d n_{eff}$, мкм
3-инв	230 ± 6	505	436	4.44 ± 0.04
4-инв	245 ± 7	539	469	6.78 ± 0.10
5-инв	260 ± 6	575	505	4.51 ± 0.15
6-инв	270 ± 8	580	512	4.97 ± 0.08
8-инв	288 ± 9	633	565	2.36 ± 0.15
10-инв	320 ± 12	688	619	2.13 ± 0.12

4.2.2. Введение красителя в поры инвертированного ФК

Органические красители являются раман-активными веществами и широко применяются в качестве анализа в рамановских сенсорах. В настоящей работе в качестве рамановского анализа был использован метиленовый синий (МС). Выбор красителя был основан на том, чтобы основной пик красителя не перекрывался со стоп-зонами ФК.

На рис. 79 показан спектр комбинационного рассеяния МС (концентрация $5 \cdot 10^{-3}$ М), находящегося в порах инвертированного ФК. Для удобства сравнения рамановский сдвиг на оси абсцисс переведен в нм. Как видно из рис. 79 основной пик красителя, который

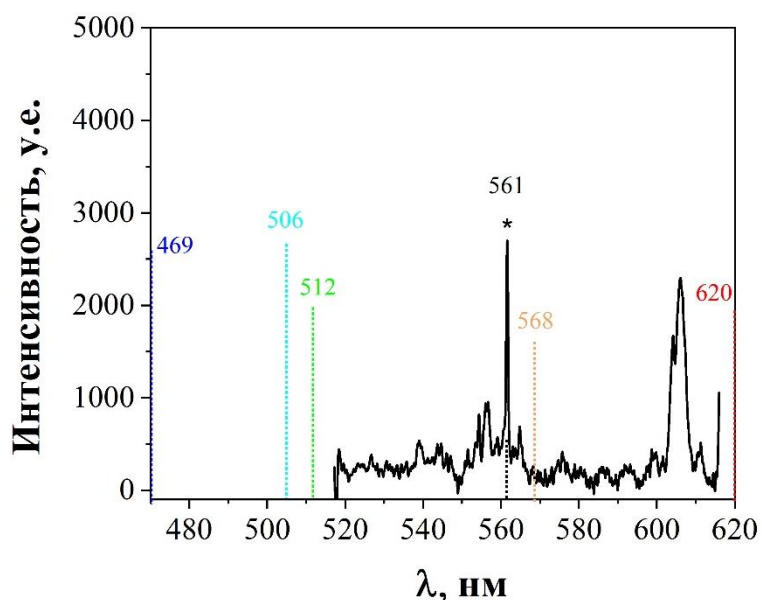


Рис. 79. Спектр КР (в шкале нм) от МС, находящегося в порах инвертированного ФК. Вертикальными штрихпунктирными линиями обозначены положения центра стоп-зоны инвертированных ФК из ЕТРТА.

в дальнейшем будет использован как аналитический сигнал, не перекрывается с фотонными стоп-зонами, что облегчает интерпретацию данных для образцов, имеющих стоп-зону в области длин волн порядка длины волны лазера или меньше. Пик при 605 нм относится к самому материалу ФК (пик фоторезиста ЕТРТА). Введение ананта в поры ФК был проведён методом пропитки: ФК погружали вертикально в раствор красителя и через минуту аккуратно вытаскивали и просушивали. Для исследования усиления КР с помощью инвертированных ФК концентрация МС была выбрана при минимальном пределе обнаружения - $5 \cdot 10^{-3}$ М. Также данная концентрация была оптимальной в том плане, что не приводил к большим изменениям в спектрах самого ФК. На рис. 80 приведены спектры пропускания для двух серий инвертированных ФК (образец 5-инв и 8-инв) из ЕТРТА до и после пропитки раствором МС с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М.

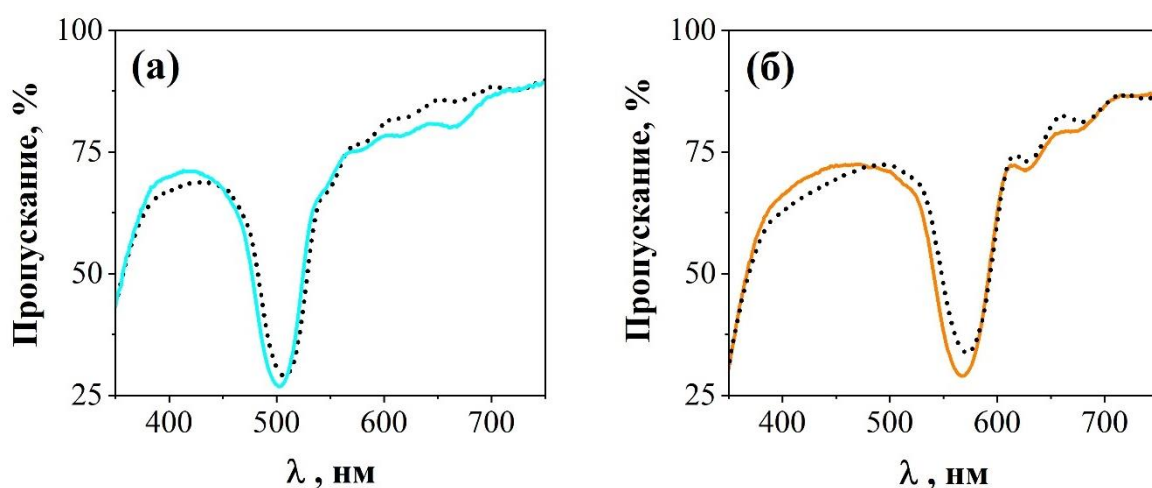


Рис. 80. Спектры пропускания до (пунктирные линии) и после (сплошные линии) внедрения красителя МС с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М в образце 5 (а) и в образце 8 (б).

Небольшое падение коэффициента пропускания из-за поглощения красителя отчетливо видно в спектральном диапазоне 600-700 нм. Основной провал связан с положением фотонной стоп-полосы. После внедрения красителя глубина и ширина провала стоп-зоны остаются примерно одинаковыми, что указывает на неизменность структуры вследствие неоднородного распределения красителя. Однако наблюдается смещение в синюю область спектра, что означает снижение эффективного показателя преломления.

Как известно, поглощающая примесь может привести к такому уменьшению на длинах волн, близких к коротковолновой области полосы поглощения, в соответствии с соотношениями Крамерса–Кронига [178]. Другая причина может быть связана с процессом промывки образцов от некоторых соединений (например, $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$), оставшихся после растворения сферических частиц SiO_2 .

4.2.3. Усиление КР света в пленках инвертированных опалов

Для усиления КР света с помощью инвертированных ФК из ЕТРТА были использованы образцы, приведенные в таблице 5. Образцы имели фотонную стоп-зону во всей видимой области спектра. Спектры зеркального отражения данных образцов приведены на рис. 81а. Спектральные положения наблюдаемых пиков хорошо согласуются с соответствующими провалами в коэффициенте пропускания. Осцилляция Фабри–Перо, наблюдаемая в красной области спектров (рис. 81а), является периодической по шкале взаимных длин волн. Зная период осцилляции $\Delta\lambda^{-1}$, можно определить оптическую толщину пленок инвертированного ФК ($d \cdot n_{eff}$) в соответствии с уравнением [48]:

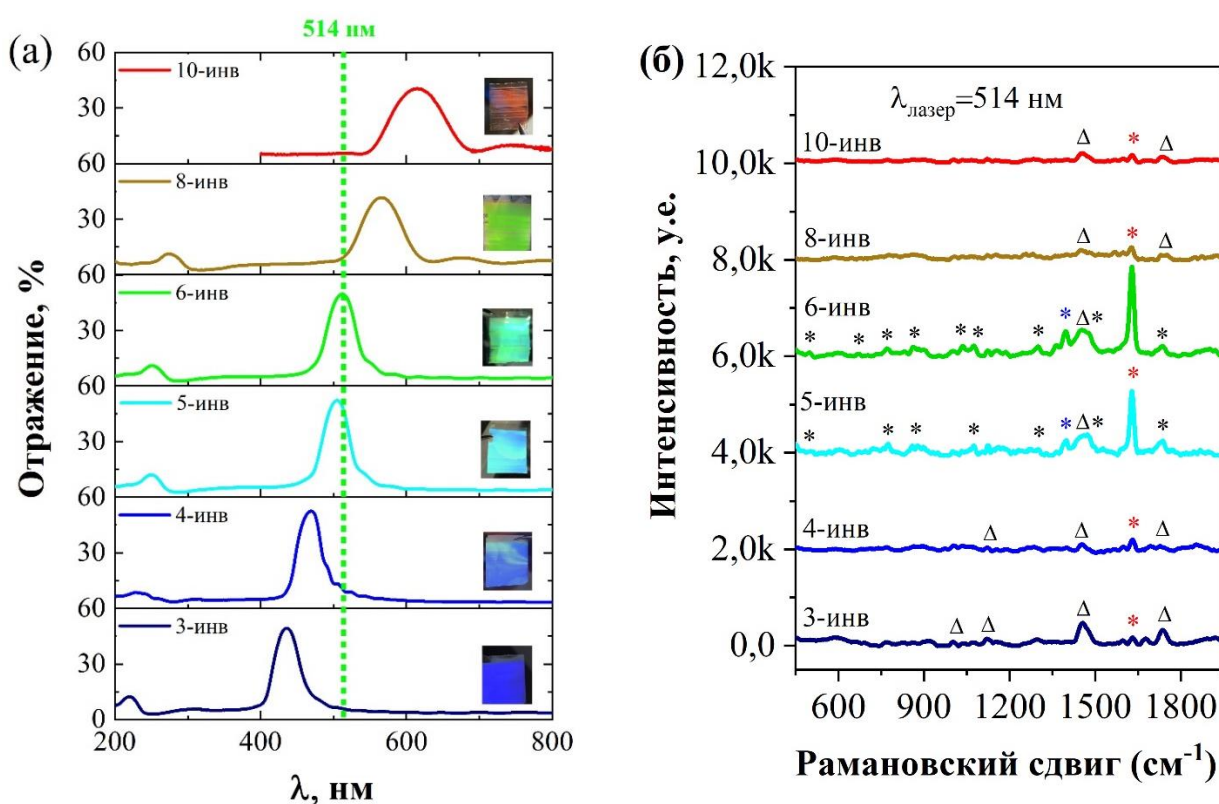


Рис. 81. (а) Спектры зеркального отражения под углом 8^0 к нормали от некоторых полученных инвертированных ФК; (б) Спектры КР света от МС с $C=5 \cdot 10^{-3}$ М, находящегося в порах исследуемых образцов. Звездочки соответствуют пикам от МС (красные звездочки обозначают самые большие пики МС), треугольники – пики от ЕТРТА. Кривые 3-инв – 10-инв сдвинуты в вертикальном направлении на 2000 отсчетов для лучшего обзора [147]

$1/(2dn_{eff}) = \Delta\lambda^{-1}$. Здесь n_{eff} - эффективный показатель преломления инвертированной пленки ЕТРТА, а d - ее геометрическая толщина. Толщины пленок, которые были рассчитаны исходя из осцилляции Фабри-Перо, в пределах погрешности совпадают с данными, полученными методом РЭМ.

Основные параметры (оптическая толщина, максимум стоп-зоны и параметры соответствующих темплатов) использованных инвертированных ФК в качестве сенсора КР света приведены в таблице 5. На вставках рис. 81а приведены фотографии инвертированных пленок ФК из ЕТРТА. Яркие структурные цвета свидетельствуют о хорошем качестве полученных пленок. Сравнивая пики отражения с длиной волны лазерного возбуждения (рис. 81а, пунктирные линии) можно заметить, что в случае зеленого лазера в образцах 3-инв и 4-инв центр фотонной стоп-зоны расположен в синей области, в образце 5-инв он близок к ней, в образце 6-инв центр пика отражения почти совпадает с длиной волны лазера, а в образце 8-инв и 10-инв он расположен в красной области спектра. Спектры комбинационного рассеяния света, записанные для всех шести образцов, содержат высокий фон люминесценции от красителя. Процедура его вычитания показана в рис. П1 (в приложении). Далее, поскольку спектры комбинационного рассеяния пропорциональны толщине пленки, необходимо разделить их на нее. Спектры, полученные после вычитания, люминесценция и деление по толщине, соответствующие таблице 5, собраны на рис. 81б. Они имеют пики, связанные с МС (звездочками) и ЕТРТА (треугольниками). Пики ЕТРТА возникают, в основном, из подложек, влияние стоп-полосы на них незначительно. Пики комбинационного рассеяния для чистых пленок ЕТРТА без красителя и для МС на стеклянной подложке приведены на рис. П2. Результаты идентификации всех пиков КР от красителя и от самого материала ФК – ЕТРТА также приведены в таблице П2. Основной пик КР от МС, связанный с асимметричным растяжением С – С связи [179 – 181], расположен на 1629 см^{-1} (красные звездочки на рис. 81б). Видно, что он сильно отличается по амплитуде для разных инвертированных ФК. Самый высокий пик комбинационного рассеяния наблюдается для образца 6-инв, в котором центр пика отражения совпадает с длиной волны лазера (рис. 81а). Пик при 1625 см^{-1} по высоте немного ниже для образца 5-инв, где пик коэффициента отражения смещен влево. А в образце 3-инв, который имеет наибольшее расстояние между стоп-зоной и длиной волны лазера, очень маленький пик комбинационного рассеяния, в большей степени относящийся к ЕТРТА, а не к МС. Этот пик можно найти при значении сдвига 1632 см^{-1} . Второй по величине пик комбинационного рассеяния МС находится при сдвиге 1398 см^{-1} (синие звездочки на рис. 81б), связанный с асимметричным растяжением С–N связи [179] и этот пик вообще не виден в образце 3-инв. Таким образом, очевидно, что сильное взаимодействие света с веществом происходит именно в области фотонной стоп-зоны.

Для подтверждения роли фотонной стоп-зоны в усилении спектров комбинационного рассеяния, были отсняты спектры КР для образцов 6-инв и 8-инв под разными углами к нормали от поверхности ФК (рис. 82).

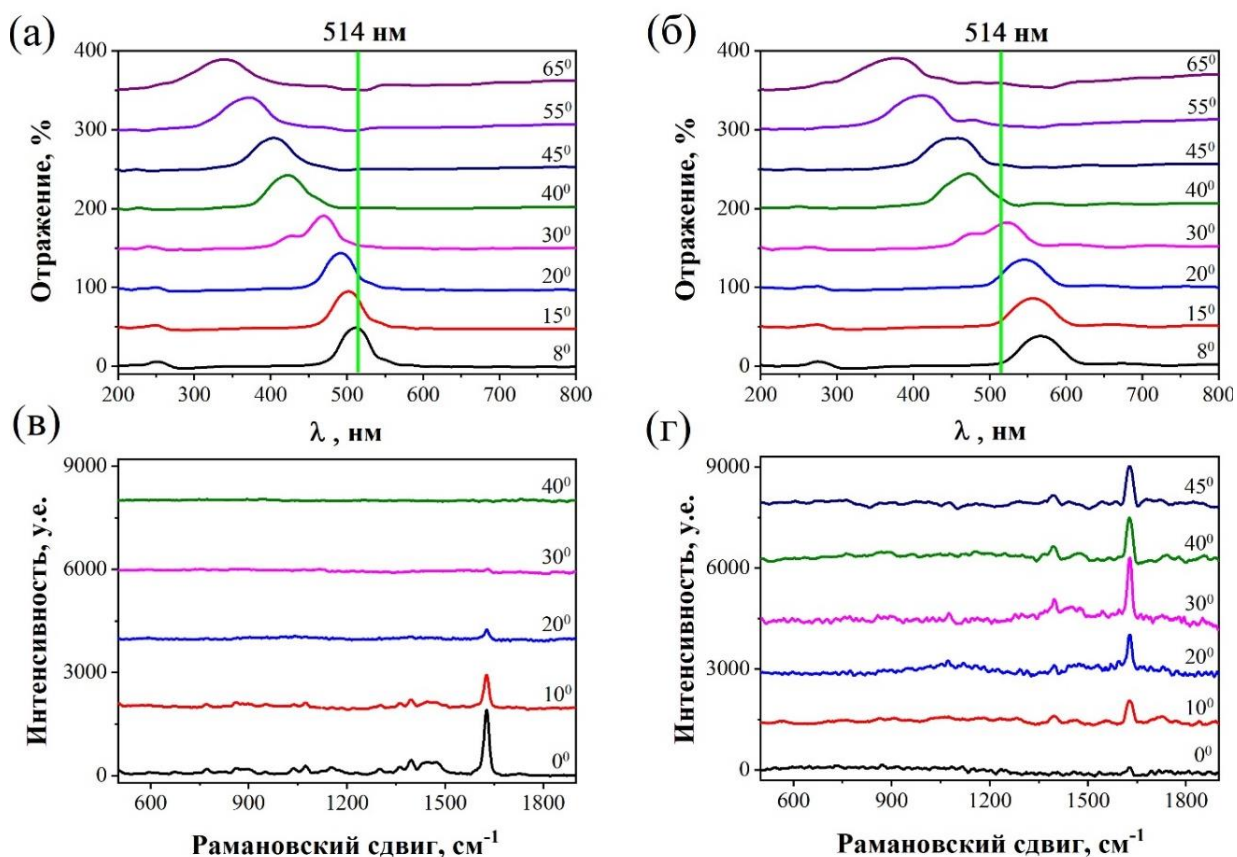


Рис. 82. Спектры отражения (а) и (б) и комбинационного рассеяния (в) и (г), записанные под разными углами для (а) и (в) образца 6-инв; (б) и (г) для образца 8-инв [147].

Соответствующие спектры отражения для образцов 6-инв и 8-инв, показанные на рис. 82а и 82б, демонстрируют синее смещение стоп-зоны с увеличением угла падения - θ в соответствии с законом Брэгга-Снелла [155] (формула 2). Смещение фотонной стоп-зоны от длины волны лазера приводит к быстрому уменьшению спектра комбинационного рассеяния от МС в образце 6-инв, т.е. он полностью исчезает при 40° (рис. 82в). С другой стороны, в образце 8-инв стоп-зона проходит через длину волны лазера при $\theta = 35^\circ$. В результате спектр комбинационного рассеяния МС сначала увеличивается, проходя максимум при $\theta = 35^\circ$, а затем уменьшается. Это особенно хорошо видно на рис. 83, где показана зависимость высоты основного пика комбинационного рассеяния (1629 см^{-1}) от θ (угла падения лазера). Соответствующая зависимость для эталонного образца (поликристаллического кремния) также показана на рис. 83 для сравнения. Он подчиняется функции $\cos^2 \theta$, поскольку мощность освещения на площадь поверхности и проекция площади образца по направлению к рассеянию уменьшаются пропорционально $\cos \theta$. В отличие от эталонного образца, ФК демонстрируют быстро уменьшающуюся зависимость в случае образца 6-инв и немонотонную зависимость с резким максимумом при $\theta = 35^\circ$ в

случае образца 8-инв. Мы можем оценить коэффициент усиления фотонной стоп-зоны для образца 6-инв, разделив интенсивность пика комбинационного рассеяния под нулевым углом для сдвига - 1629 см^{-1} (1870 точек, рис. 82в) на интенсивность того же пика при $\theta = 40^\circ$. Однако интенсивность этого

пика при $\theta = 40^\circ$ незначительна, и можно оценить его только как не превышающую амплитуду шума сигнала (34 точек). Таким образом, нижняя граница коэффициента усиления за счет фотонной стоп-зоны составляет около 50. В общем случае спектральное положение фотонной стоп-зоны может влиять как на падающий, так и на

рассеянный свет [140]. Однако стоп-зоны образцов 3-инв и 8-инв далеки от основных комбинационных пиков; конец стоп-зоны касается их только в образце 10-инв. Итак, основным фактором в нашем случае является усиление взаимодействия

падающего света с веществом. В фотонных кристаллах это связано с низкой групповой скоростью света (медленные фотоны), что приводит к увеличению кажущейся толщины материала. Такие медленные фотоны можно наблюдать в периодических фотонных структурах при энергиях чуть выше и ниже фотонной стоп-зоны [182]. Следовательно, наибольшее усиление взаимодействия света с веществом также должно происходить, когда длина волны лазера попадает в края стоп-зоны. Можно предположить, что нулевая групповая скорость также должна находиться в пределах фотонной стоп-зоны. Однако свет не может распространяться внутри него, и в этом случае для идеально периодической структуры не наблюдается взаимодействие света и вещества. Таким образом, возникает вопрос о том, почему самое сильное комбинационное рассеяние было получено для образца 6-инв, в котором центр стоп-зона точно совпадает с длиной волны лазера (514 нм, рис. 82), но не для образца 5-инв, в котором центр стоп-зоны слегка смещен? Одна из причин может быть связана с несовершенством структуры ФК, в первую очередь из-за неизбежных дисперсий в размерах сферических частиц в темплате [183, 184]. Несовершенство

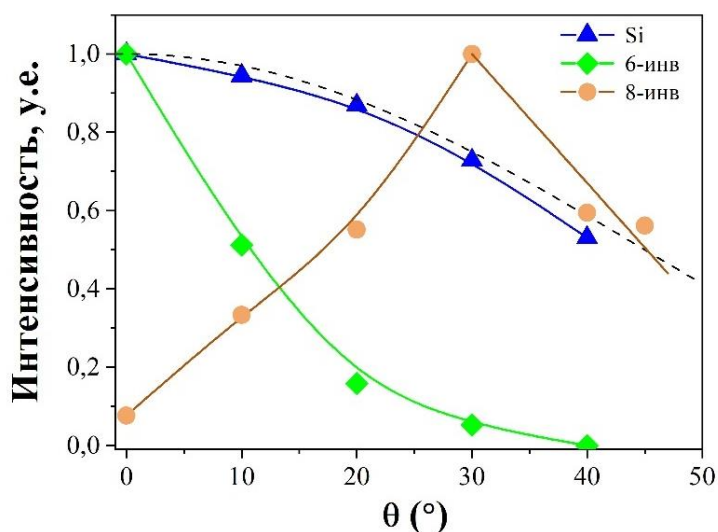


Рис. 83. Нормализованная интенсивность основных комбинационных пиков в зависимости от угла падения лазерного луча для эталонного образца (Si) и двух образцов ФК (6-инв и 8-инв). Пунктирная линия соответствует зависимости $\cos^2\theta$; сплошные линии даны только для ориентира глаз.

структуры вызывает расширение пика стоп-зоны и появление внутри нее фотонных состояний, что позволяет фотонам преодолевать запрет на распространение. Другая причина связана с очень низкой толщиной пленок инвертированных ФК из ЕТРТА (таблица 5), которая сопоставима с длиной затухания света в стоп-зоне. Таким образом, при медленной групповой скорости перенос фотонов в пределах стоп-зоны представляется возможным. Наши экспериментальные результаты согласуются с данным предположением. Об усилении комбинационного рассеяния в случае совпадения центра стоп-зоны с длиной волны лазера также сообщали Раут и его коллеги [185], как в работе выполненной Альмохамедом и др. [140].

Для детального изучения влияния фотонной стоп-зоны на сигнал КР нами было проведено исследование по усилению КР света с использованием другого лазера с длиной волны 633 нм. Были использованы такие же образцы, на которых было проведено изучение усиления на зеленом лазере. На рис. 84а продублированы спектры отражения использованных ФК для усиления КР для удобства обсуждения результатов.

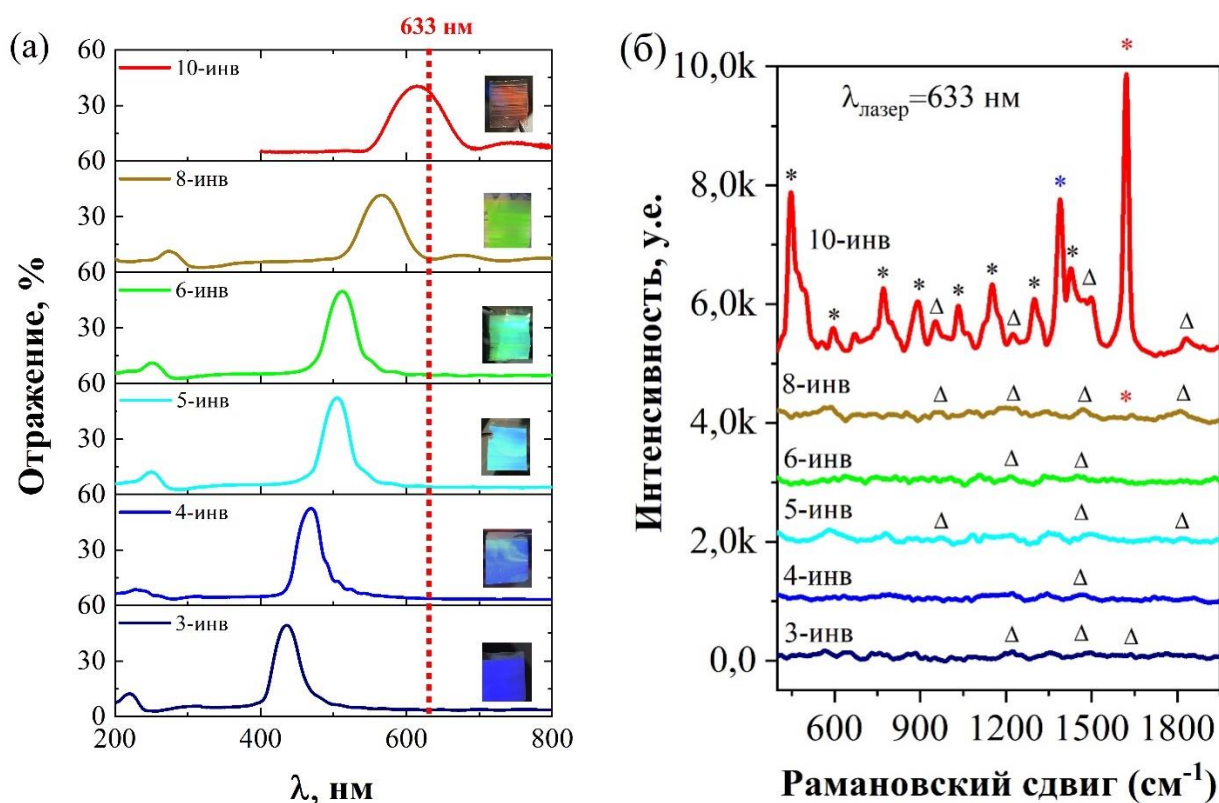


Рис. 84. (а) Спектры зеркального отражения инвертированных ФК из ЕТРТА, содержащие в порах МС с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М; (б) Спектры КР света от МС с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М, находящегося в порах инвертированного ФК из ЕТРТА. Звездочки соответствуют пикам МС (красные звездочки обозначают самые интенсивные пики МС), треугольники – пики ЕТРТА.

Вертикальной штрихпунктирной линией показана длина волны излучения красного лазера рамановского спектрометра. Как можно заметить в данном случае фотонная стоп-зона всех образцов, кроме образца 10-инв, остается левее от лазера ($\lambda=633$ нм). Только в случае образца 10-инв длина волны лазерного излучения попадает в фотонную стоп-зону ближе к центру. Спектры КР, записанные для всех шести образцов, содержат высокий фон люминесценции от красителя как в случае зеленого лазера. Процедура его вычитания показана в приложении (рис. ПЗ). Далее, поскольку спектры КР пропорциональны толщине пленки, необходимо разделить их на ее значение. Спектры, полученные после вычитания люминесценции и деления на толщину, соответствующие таблице 5, показаны на рис. 84б. Они имеют пики, связанные с МС, обозначенные звездочками и пики от самого фоторезиста ЕТРТА, обозначенные треугольниками. Как можно заметить наибольший пик красителя (пик 1629 см^{-1}) наблюдается для образца 10-инв, в то время как в других образцах этот пик не возбуждается. Отсюда можно сделать вывод, что не зависимо от длины волны лазерного излучения в случае его попадания в области фотонной стоп-зоны взаимодействие света с веществом усиливается (с помощью медленных фотонов). Усиление КР с помощью фотонной стоп-зоны в случае излучения с красным лазером примерно в 2-3 раза больше чем в случае зеленого лазера, что может быть связано с различием в мощностях этих лазеров или специфичности детекторов, которые используются для детектирования сигнала. По крайней мере эффект усиления за счет фотонной стоп-зоной сохраняется.

4.2.4. Композитные пленки ФК-металлические наночастицы как сенсоры на основе ГКР

Данный подраздел посвящен изучению свойств композитных пленок типа ФК-металлические наночастицы и их применения в области гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Для этой цели нами были изготовлены различные по составу композитные пленки ФК: ЕТРТА/Au, SiO₂/Au и SiO₂/Ag и возможности применения в усилении КР.

4.2.4.1. Композитные ФК пленки на основе ЕТРТА/Au

Конструкция подложки для ГКР с улучшенными свойствами был получен путем внедрения наночастиц Au в трехмерные инвертированные ФК из ЕТРТА [186]. Фотонные кристаллы с различными положениями фотонной стоп-зоны были изготовлены темплатным методом. Затем наночастицы Au были внедрены в поры инвертированного ФК путем многократной пропитки по методу, указанному в методической части.

Введение наночастиц Au в матрицу ФК

Наночастицы Au были синтезированы цитратным методом. ПЭМ изображение синтезированных наночастиц приведено на рис. 85а. Полученные наночастицы имели форму похожую на сферические частицы со средним размером 15 нм. Гистограмма распределения наночастиц приведена на вставке к рис. 85а.

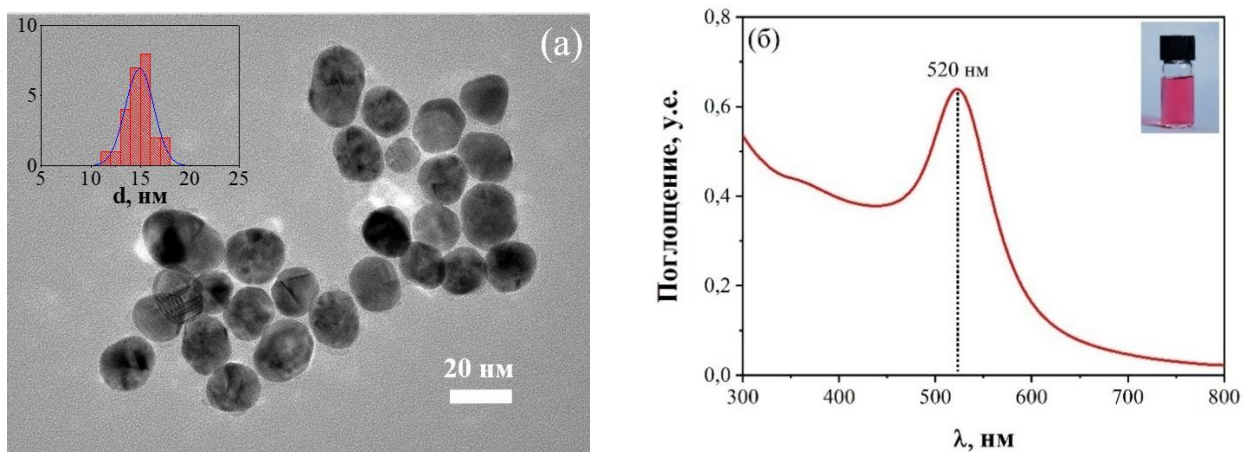


Рис. 85. (а) ПЭМ изображение наночастиц Au, синтезированных цитратным методом; (б) Спектр поглощения коллоидного раствора Au [186]

Спектр поглощения водного раствора наночастиц золота показан на рис. 85б. На вставке рис. 85б показана фотография коллоидного раствора золота. В спектре поглощения коллоидного раствора золота наблюдается пик в области 520, который связан с плазмонным резонансом. Положение плазмонного пика при 520 нм характерно для наночастиц Au размером > 20 нм [187]. Три образца инвертированных опалов из ЕТРТА с различными спектральными положениями фотонной стоп-зоны (ФСЗ) были многократно пропитаны в коллоидном растворе золота как описано в работе [149] для получения композитных пленок на основе ЕТРТА/Au. Кластеризацию золота контролировали с помощью регистрации спектров пропускания от композитных пленок. На рис. 86 показан спектр пропускания, регистрируемого под нормальным углом от поверхности инвертированных пленок до (сплошные линии) и после 30 циклов пропитки коллоидным раствором Au (пунктирные линии) с последующей сушкой на воздухе. Параметры композитных пленок (положение ФСЗ, период и толщина пленок) приведены в таблице. 6.

Таблица 6. Характерные параметры исследованных образцов [186]

Номер образца	Средний диаметр SiO ₂ в темплате нм	Длина волны минимума пропускания в инвертированном ФК, нм	Поверхностная концентрация золота после 30 циклов пропитки, мкг/мм ²	Толщина пленки инвертированного опала - d, мкм	Нормализованный пик 1625 см ⁻¹ без деления на толщину пленок ФК, у.е.	Нормализованный пик 1625 см ⁻¹ после деления на толщину пленок, у.е.
1	230 ± 7	437	0,583 ± 0,012	5,08 ± 0,04	0,05	0,03
2	280 ± 8	540	0,564 ± 0,010	3,11 ± 0,02	1	1
3	288 ± 9	596	0,57 ± 0,012	3,67 ± 0,03	0,182	0,15

Глубокие провалы в спектрах связаны с первой фотонной стоп-зоной. Как известно, ГКР особенно эффективен, если сигнал поступает из «горячих» точек между наночастицами металлов [188, 189] поэтому их кластеризация очень желательна. Именно поэтому мы продолжали многократную пропитку до тех пор, пока не стало видно небольшое падение коэффициента пропускания при 550-700 нм, связанное с образованием кластеров Au (рис. 86). Длина волны излучения рамановского лазера ($\lambda = 532$ нм) показана зеленой вертикальной линией. Дальнейшая пропитка коллоидным раствором золота может привести к ухудшению фотонно-кристаллических свойств, как было указано в работе [149]. Концентрация наночастиц золота в структуре инвертированного опала была рассчитана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS-анализ) и приведена в четвертой колонке в таблица 6. Полученные данные показывают,

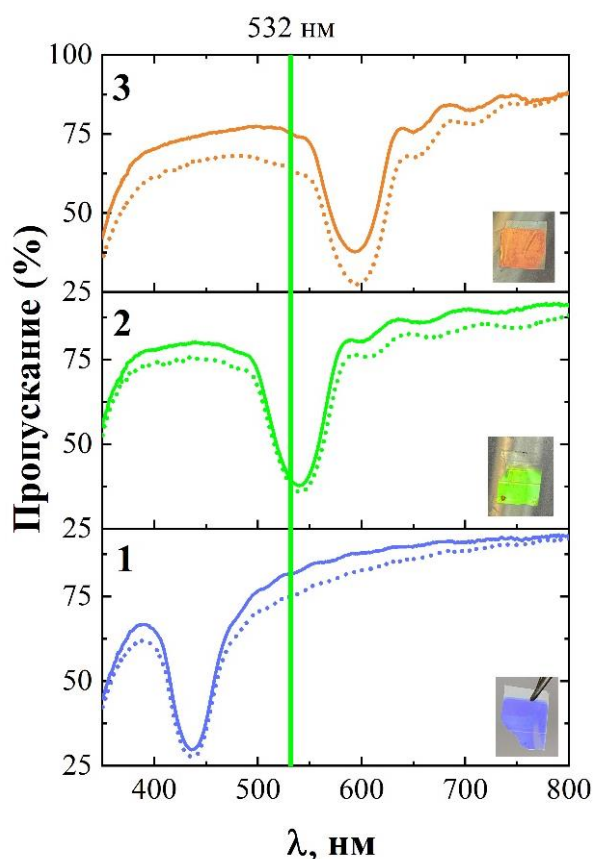


Рис. 86. Спектры пропускания инвертированных ФК до (сплошные линии) и после 30 циклов пропитки раствором золота (пунктирные линии). Зеленая вертикальная линия соответствует длине волны излучения лазера (532 нм). Вставки показывают фотографии образцов при падении света, близкому к нормали [186]

что содержание золота незначительно зависит от толщины образца. Это означает, что в соответствии с данными в работе [149], золото не проникает во всю толщину пленок. Это можно увидеть на РЭМ изображениях поперечного среза композитной пленки ЕТРГА/Au (см. рис. 87). На рис. 87 (а-б) показаны РЭМ изображения поперечного среза для образца 2, полученные в режиме вторичных электронов (а) и обратно отраженных электронов (б), соответственно.

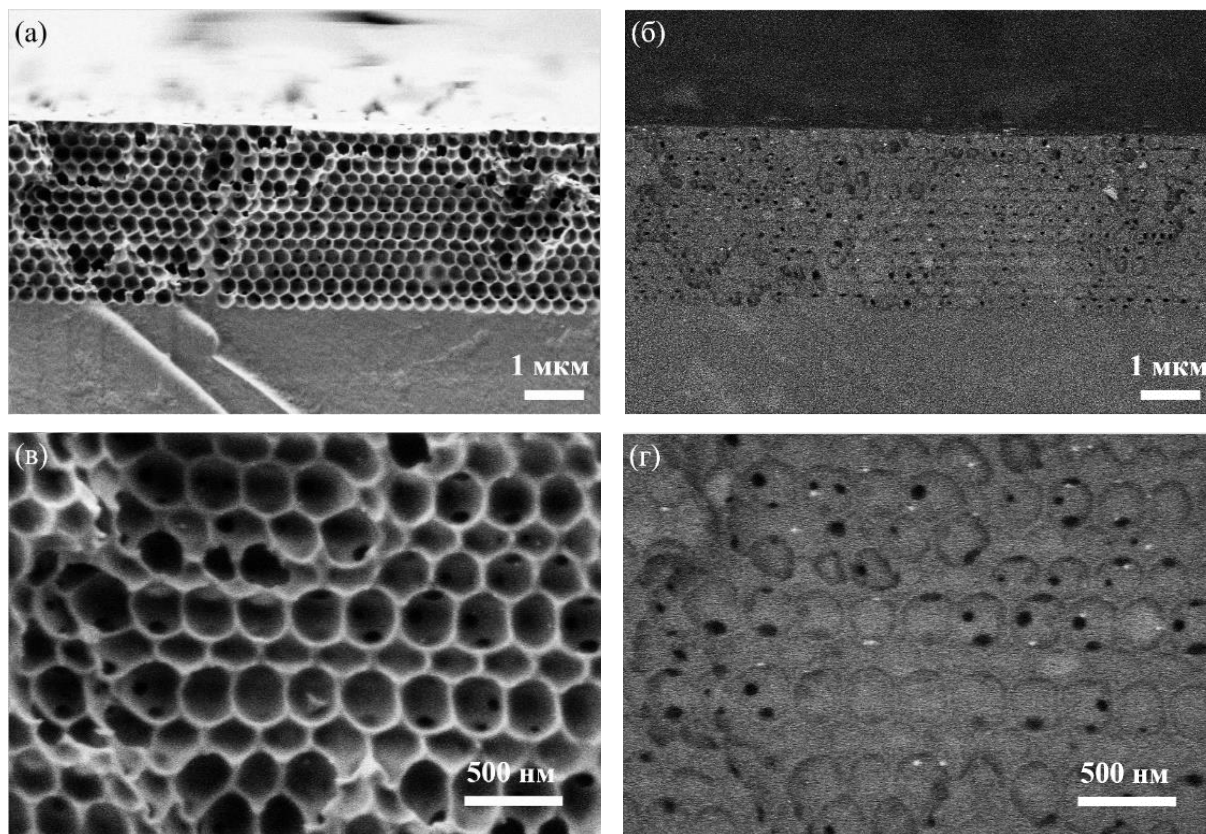


Рис. 87. (а-г) РЭМ изображения поперечного среза композитной пленки (образца 2) после 30 циклов пропитки золотом, полученные на детекторе: (а, в) – вторичных электронов; (б, г) – обратно отраженных электронов [186]

Изображения, полученные посредством детектора вторичных электронов, не могут подтвердить наличие наночастиц золота, поскольку данный детектор нацелен для изучения морфологии материала, а для детектора обратно отраженных электронов эта задача вполне решаема, поскольку детектор рассчитан на изучение химического контраста. На детекторе обратно отраженных электронов (рис. 87б) наночастицы Au отображаются в виде небольших белых пятен. Некоторые из этих частиц также можно увидеть при большом увеличении изображений, полученных посредством детектора вторичных электронов (рис. 87 в-г). По меньшей мере половина из них расположена в отверстиях, соединяющих соседние сферические полости, что также согласуется с выводами [149] о возможности

упорядоченного расположения наночастиц Au в инвертированном опале. Однако некоторые белые пятна имеют вытянутую форму, которые связаны с образованием кластеров, поскольку кластеризация хорошо видна в спектрах пропускания (рис. 86). Также существует вероятность того, что большинство наночастиц и их кластеров могли выпасть при вырезании пленок ФК. Это особенно наглядно при сравнении с теоретическим расчетом концентрации наночастиц золота (исходя из данных ICP-MS), который показывает, что на одну сферическую полость инвертированного опала должны приходиться около 150 наночастиц. С другой стороны, в наших текущих экспериментах процесс кластеризации действительно слабее, чем в работе [149], где она наблюдалась уже после 10 циклов пропитки золев золота с концентрацией около 0.15 мкг/мм².

ГКР на композитных пленках ЕТРТА/Au

Длина волны излучения рамановского лазера ($\lambda = 532$ нм) показана зеленой вертикальной линией на рис. 86. Она расположена недалеко от центра ФСЗ для образца 2, на краю ФСЗ для образца 3 и далеко от нее для образца 1. Поэтому, основываясь на наших предыдущих данных [147], мы можем предположить, что образец 2 должен иметь наибольшее усиление комбинационного рассеяния за счет ФСЗ. Спектры гигантского комбинационного рассеяния света от красителя метиленового синего (МС), введенного в поры различных ФК образцов путем пропитки 10⁻⁴ М раствором, показаны на рис. 88. Существуют значительные различия в высотах пиков МС, отмеченные звездочками, хотя образцы имеют одинаковый химический состав, что указывает на то, что эти различия следует отнести к спектральному положению ФСЗ. Другие пики, связанные с фоторезистом ЕТРТА, возникают в основном из подложки, поэтому влияние ФСЗ на них незначительно. Все характеристические пики и их идентификации уже были обсуждены в разделе 4.2.3. Таким образом, чувствительность всех образцов хорошо коррелирует с расстоянием между центром ФСЗ и длиной волны излучения лазера. Значения высоты основного пика комбинационного рассеяния, нормированной к высоте пика образца 2, приведены в таблице 6 (шестой столбец), и те же значения после деления на толщину пленок соответствующего образца представлены в последнем столбце таблицы 6. Осцилляции Фабри – Перо, заметные в красной части спектров пропускания и отражения, использовались для определения толщины композитной пленки - d в соответствии с формулой: $1/(2 \cdot d \cdot n_{eff}) = \Delta\lambda^{-1}$, где $\Delta\lambda^{-1}$ - шаг периодичности осцилляции в шкале длин волн, $n_{eff} = \sqrt{(1 - P)n_{etpta}^2 + Pn_{air}^2} \approx 1.21$; является эффективным показателем преломления инвертированной пленки из ЕТРТА (где $n_{etpta} \approx 1,67$ - показатель преломления ЕТРТА, а P

= 0.74 - объемная пористость инвертированного опала и $n_{air} = 1$), а d - ее геометрическая толщина. После деления оптической толщины на n_{eff} была также определена геометрическая толщина d , показанная в таблице 6.

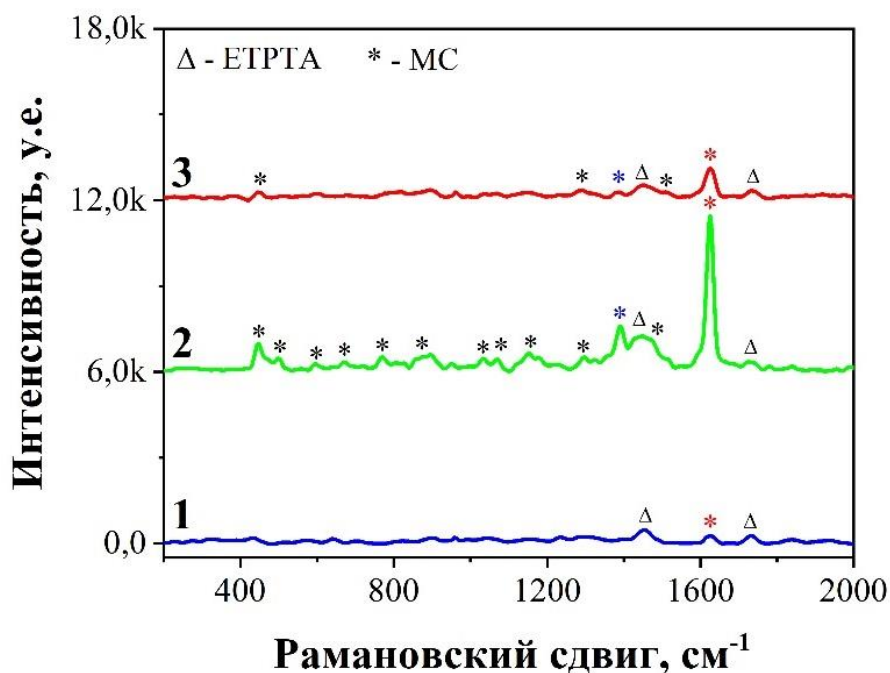


Рис. 88. Спектры комбинационного рассеяния от МС с концентрацией 10^{-4} М, адсорбированные на различных композитных пленках инвертированного ФК из ЕТРТА/Аи. Звездочки соответствуют пикам МС (красные звездочки обозначают самые интенсивные пики МС, синие звездочки – вторые по интенсивности пики), треугольники – пики ЕТРТА. Кривые 1-3 смещены в вертикальном направлении на 6000 отсчетов для лучшего обзора [186]

Сравнивая высоту пиков для образцов 1 и 2, можно заметить, что усиление ГКР за счет ФСЗ составляет около 20 без деления интенсивности сигнала на толщину пленок. С делением это значение составляет примерно 30 раз. В случае предположения того, что сигнал комбинационного рассеяния исходит из всей толщины образца, как это было в работе [147] (без наночастиц Au), необходимо было бы нормализовать высоту пиков к толщинам пленок. Однако в данном случае основной сигнал исходит от тонкого золотосодержащего слоя с глубины 2 мкм для всех трех композитных пленок. РЭМ изображения поперечного скола, полученные на детекторе обратно отраженных электронов для этих трех образцов (1, 2, 3), приведены на рис. П4 в приложении. Как можно заметить белые точки, которые относятся к наночастицам золота имеют большую плотность на приповерхностном слое толщиной около 2 мкм. Поэтому было сделано предположение, что

толщина плёнок, играющая роль в ГКР, примерно одинаковая во всех образцах, и нормировка интенсивности сигнала на их толщину не является необходимым. Нами рассчитанное значение усиления, связанного с ФСЗ, равно 20 раз в случае композитных пленках ЕТРТА/Au. Однако это значение намного ниже, чем в случае аналогичных образцов без наночастиц Au, у которых это значение было равным более 40 [147]. Дело в том, что в случае композитных пленок ЕТРТА/Au основной рамановский сигнал поступает из золотосодержащего слоя, но волновая функция фотона здесь не ограничена. В области стоп-зоны фотоны проникают в ФК на глубину порядка длины затухания Брэгга, которая в опаловых ФК превышает 5 мкм [190]. Наши образцы тоньше 5 мкм, поэтому вся их толщина находится под воздействием света. Однако золотосодержащий слой еще тоньше, около 2 мкм. Большая часть света проходит через него, образуя за ним световое поле, но это поле не способствует ГКР. В данном случае усиление, связанное с ФСЗ, могло быть больше, если наночастицы Au были бы равномерно распределены по всей толщине образцов. На рис. 89 показаны изменения спектра ГКР с помощью образца 2 в зависимости от концентрации красителя - МС.

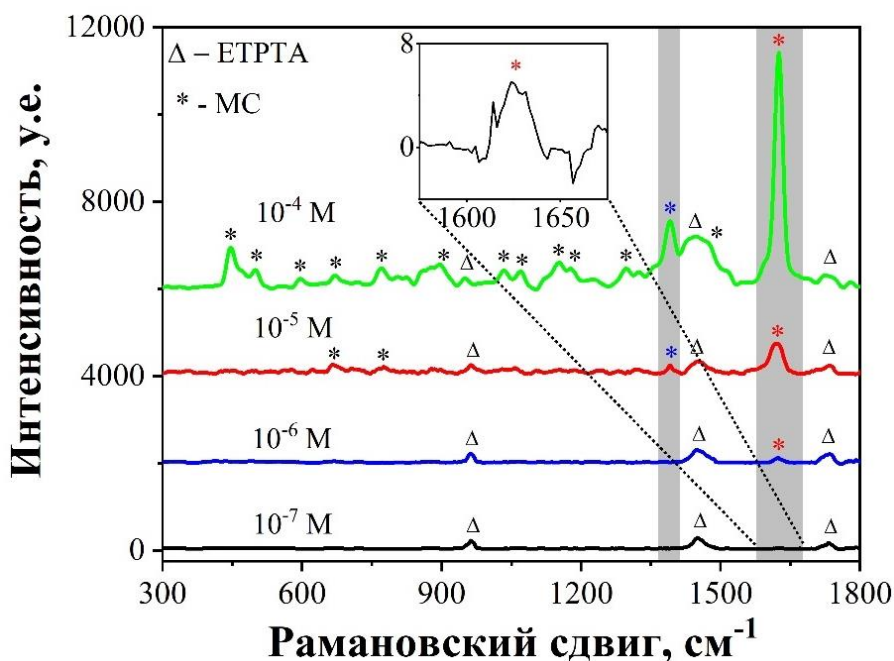


Рис. 89. Спектры ГКР образца 2, пропитанного различными концентрациями МС. Основной пик комбинационного рассеяния МС (1625 см^{-1}) для $C = 10^{-7} \text{ М}$ показан при большом увеличении на вставке.

Основной пик комбинационного рассеяния при 1625 см^{-1} может быть распознан даже при очень низкой концентрации анализируемого вещества $C = 10^{-7} \text{ М}$ с помощью наших композитных подложек. По сравнению с пределом обнаружения инвертированные ФК без

наночастиц Au, для которого была дана оценка $5 \cdot 10^{-4}$ М [147] и с учетом более высокого значения усиления КР с помощью ФСЗ. В этом случае мы можем оценить коэффициент усиления (EF) порядка 10^4 за счет наночастиц Au. Умножение коэффициента усиления за счет ФСЗ (20) и наночастиц Au (10^4) дает результирующий фактор усиления: $EF \sim 2 \cdot 10^5$. Мы также можем оценить EF , сравнивая спектр ГКР образца 2 со спектром КР эталонного образца. В качестве эталонного образца выступал 0.2 М раствор красителя – МС. Спектр КР от эталонного раствора и ГКР от МС с концентрацией 10^{-6} М, полученные с помощью композитной пленке ЕТРТА/Au (образец 2) показаны в рис. П5 в приложении. Затем молекулярный EF может быть рассчитан по уравнению [191]:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_0/N_0};$$

где N_{SERS} и N_0 - среднее число молекул в области рассеяния для ГКР подложек и эталонного (без ГКР) образца, соответственно; I_{SERS} и I_0 – интенсивность КР самого интенсивного пика красителя (1625 см^{-1}) для образца 2 (ГКР) и образца сравнения, соответственно. В нашей работе количество молекул аналита (N_{SERS} и N_0) оценивалось по уравнению: $N = C_1 \cdot N_A \cdot S_{scat} \cdot h$; где N_A - постоянная Авогадро, C_1 -молярная концентрация красителя в исследуемом объеме, S_{scat} – площадь, откуда регистрировался сигнал комбинационного рассеяния, а h - толщина пленки инвертированного опала. Молярная концентрация МС в инвертированных пленках была рассчитана как: $C_1 = 2PC$, принимая во внимание, что инвертированный опал с пористостью $P = 0.74$ был дважды заполнен раствором с молярной концентрацией C . Для эталонного образца $C_1 = 0.2$ М (концентрация МС в эталонном растворе) и длина h , с которой считывается сигнал комбинационного рассеяния, определяется глубиной проникновения света в поглощающем растворе. Зная молярный коэффициент экстинкции МС в воде ($\varepsilon = 3677 \text{ см}^{-1}$ литр/моль для длины волны 532 нм [191]), можно рассчитать величину $h = \varepsilon \cdot C_1 \cdot \ln 10 = 5.9$ мкм. Кроме того, учитывая то, что эталонный спектр был снят при более высокой мощности лазера (10 МВт против 2 МВт для ГКР образца), то мы имеем дело с низкими электромагнитными полями в эталонном растворе, так что сигнал

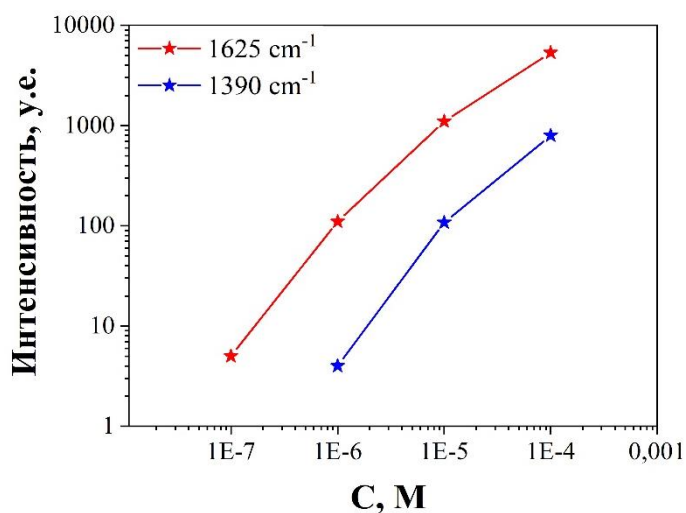


Рис. 90. Интенсивность комбинационных пиков в зависимости от концентрации МС для образца 2.

комбинационного рассеяния пропорционален интенсивности лазерного луча, а не его квадрату. Мы разделили значение высоты опорного пика (высота основного пика комбинационного рассеяния для эталонного раствора - 1625 см^{-1} , рис. П5) на 5, прежде чем подставить его в уравнение $EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_0/N_0}$. В результате был получен EF порядка $1 \cdot 10^5$. Полученное оценочное значение, как и первое ($2 \cdot 10^5$) приблизительно, но, тем не менее, они не сильно отличаются друг от друга.

Кроме того, интенсивности комбинационных пиков для образца 2 в зависимости от концентрации МС показаны на рис. 90. Зависимости не сильно отличаются от линейной. Детальное знание их может позволить точно определить концентрацию анализируемого вещества, используя наши образцы в качестве рамановского сенсора. Сигнал КР был достаточно стабилен по всей площади образцов.

На рис. Пб приведены спектры КР от образца 2 в 12 произвольных точках. На рис. 91 показаны спектры ГКР из

МС с концентрацией 10^{-6} М поглощенного в композитных пленках ЕТРТА/Аu (образцы 1, 2 и 3). Как можно заметить для образцов 1 и 3, у которых ФСЗ не совпадает с длиной волны лазерного излучения, не было обнаружено пиков от красителя, а в образце 2, у которого стоп-зона совпадает с длиной волны лазера, появляется небольшой пик в области 1625 см^{-1} , относящийся к МС.

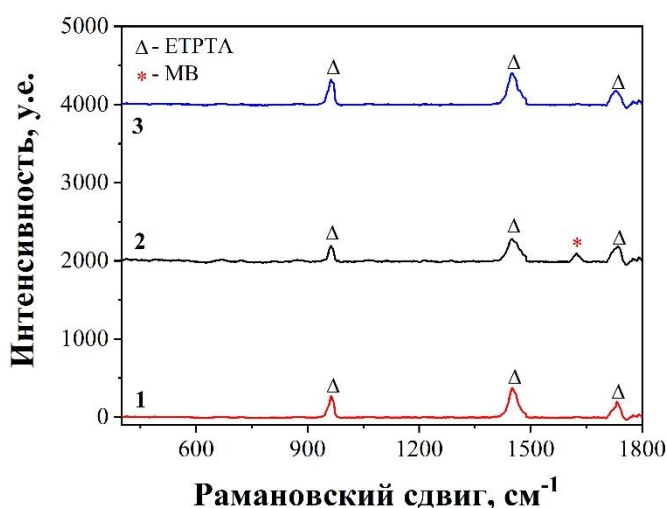


Рис. 91. Спектры ГКР от МС с концентрацией 10^{-6} М поглощенного в композитных пленках ЕТРТА/Аu: 1, 2 и 3, соответственно.

Выводы к разделу 4.2.4.1.

Подложки со свойствами ГКР были получены путем многократной инфльтрации золотых наночастиц в матрицу инвертированного ФК из ЕТРТА. Используя краситель - МС в качестве тестового соединения, мы обнаружили, что EF сильно зависит от спектрального положения стоп-зоны, достигая значения около $1-2 \cdot 10^5$, когда оно совпадает с длиной волны излучения лазера. Предел обнаружения МС составляет порядка 10^{-7} М. Кроме того, для обнаружения требуется небольшое количество раствора (менее 1 мкл на квадратный см), поскольку толщина пропитываемой структуры составляет всего несколько микрон (для

сравнения, в работе Ванга и др. [143] требовалось 0.5 мл раствора аналита). Сочетание большого и воспроизводимого EF , низкого расхода аналита и небольшой концентрация золота ($\sim 0.6 \text{ мг} \cdot \text{мм}^2$) делает данные образцы перспективными для использования в качестве рамановских датчиков.

4.2.4.2. Композитные сферические частицы SiO_2/Ag и ФК на их основе

Нанокompозитные частицы на основе SiO_2/Ag были синтезированы методом in-situ путем восстановления аммиачного комплекса серебра на поверхности частиц кремнезема (как показано в схеме в разделе методической части) [152]. Образование металлического серебра было подтверждено методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы полученных порошков сферических частиц SiO_2 и нанокompозитов SiO_2/Ag типа ядро-оболочка показаны на рис. 92а.

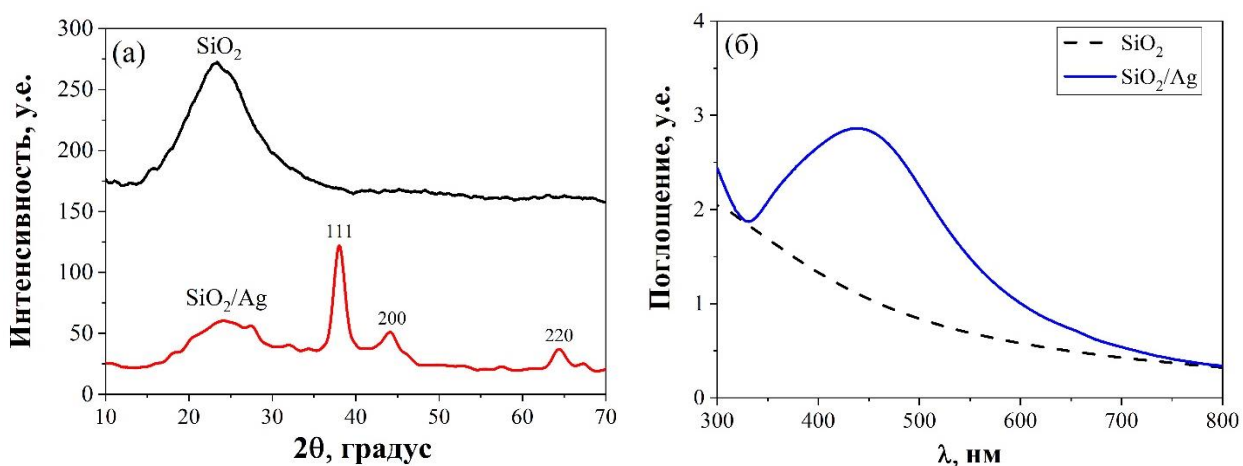


Рис. 92. (а) Рентгенограммы сферических частиц SiO_2 и нанокompозитных частиц SiO_2/Ag ; (б) Спектры поглощения коллоидных растворов SiO_2 и нанокompозитов SiO_2/Ag [152]

Для частиц чистого кремнезема наблюдается только широкий максимум рассеяния с центром в 22.5° , соответствующий аморфному кремнезему [192]. В рентгенограмме нанокompозитных частиц кроме характерного дифракционного пика аморфного кремнезема также наблюдается три хорошо разрешенных дифракционных пика при углах 37.9° , 44.1° и 64.3° , которые соответствуют индексам (111), (200) и (220) гранецентрированного кубического серебра (карточка JCPDS № 87-0720), что указывает на образование наночастиц Ag с высокой кристаллическостью на поверхности SiO_2 . Кроме того, стоит отметить, что пики немного шире по сравнению с объемным серебром, поскольку размер частиц серебра относительно невелик. Размер наночастиц серебра также оценивали с помощью формулы Шеррера и он составил около 10 нм.

Спектроскопия в видимой и УФ области является одной из наиболее широко используемых методов для структурной характеристики наночастиц серебра [193]. Спектры поглощения коллоидного раствора кремнезема и нанокompозитных частиц SiO_2/Ag показаны на рис. 92б. Коллоиды кремнезема с гладкой поверхностью не демонстрируют поглощение света в диапазоне от 300 нм до 800 нм, в то время как нанокompозитные частицы SiO_2/Ag имеют полосу поглощения около 438 нм из-за возбуждения плазмонного резонанса, связанного с наночастицами серебра на поверхности SiO_2 . По сравнению с чистыми наночастицами Ag, у композитов пик поглощения смещается с 400 нм до 438 нм [194]. Такое красное смещение может быть следствием гораздо большего размера композитной матрицы, содержащей наночастицы серебра, или более высоким покрытием поверхности кремнезема.

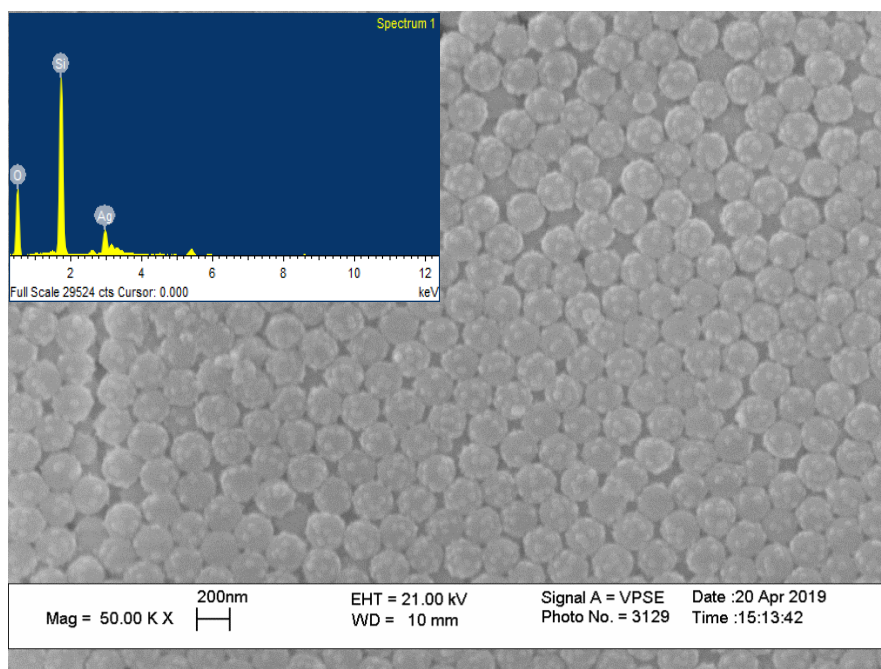


Рис. 93. РЭМ изображение поверхности одного из полученных ФК из композитного материала на основе SiO_2/Ag . EDX спектр, снятый по всей площади изображения, показан на вставке [152].

Композитные частицы на основе SiO_2/Ag были самоорганизованы с помощью метода вертикального осаждения. РЭМ изображение поверхности одного из полученных ФК из композитного материала на основе SiO_2/Ag типа ядро-оболочка показано на рис. 93. Все частицы имеют сферическую форму, а их средний диаметр составляет около 235 нм. Химический состав полученного композита SiO_2/Ag был проанализирован методом элементного анализа EDX как показано на вставке рис. 93. В этом спектре отчетливо видны только пики Si, O и Ag, пики от других элементов не были обнаружены. Атомное

соотношение Si и O составляет около 1:2, а общее содержание элемента Ag составляет около 15 масс. %. Картирование элементов для определения распределения элементов по поверхности образца приведено на рис. П7 в приложении. Кремний, кислород и серебро равномерно распределены на поверхности образца. РЭМ изображение поверхности пленок композитного ФК (рис. 93) подтвердили, что сферические частицы SiO_2/Ag могут самоорганизоваться в упорядоченную структуру методом вертикального осаждения на стеклянной подложке.

Спектры зеркального отражения от поверхности пленок ФК, изготовленных из композитных частиц SiO_2/Ag с различными средними диаметрами, были измерены при падении света по нормали, чтобы обнаружить фотонную стоп-зону, возникающую в результате периодичности ФК.

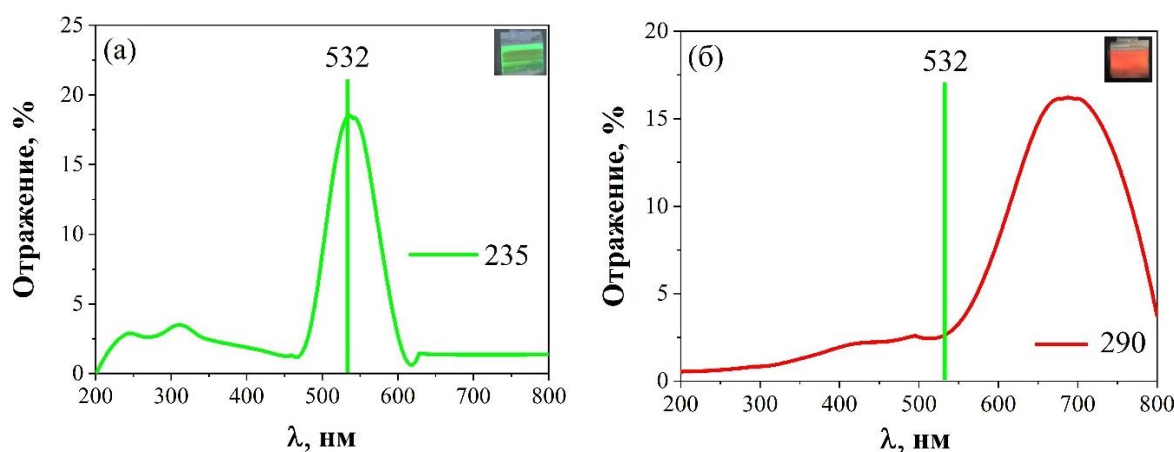


Рис. 94. (а) Спектры отражения пленок ФК, полученных путём самосборки частиц SiO_2/Ag со средним диаметром 235 нм и (б) со средним диаметром 290 нм. На вставках показаны фотографии композитных пленок [152]

Спектральное положение пика отражения для композитных пленок ФК, состоящие из сферических частиц SiO_2/Ag с различными диаметрами (235 и 290 нм) составляло $\lambda = 536$ и 688 нм, соответственно, эти пленки отображали соответствующие структурные цвета, как показано на вставках рис. 94 а-б. Вертикальная линия в спектрах отражения указывает положение длины волны излучения лазера рамановского спектрометра ($\lambda = 532$ нм). В связи с существованием фотонной стоп-зоны, ФК можно эффективно использовать для модуляции локализованных электрических полей. В данном случае ожидается, что благодаря сочетанию эффектов плазмонного резонанса и фотонной стоп-зоны результирующий сигнал комбинационного рассеяния может быть значительно улучшен. Спектры ГРП для двух полученных пленок композитного ФК, содержащего МС с концентрацией 50 мкМ, показаны на рис. 95.

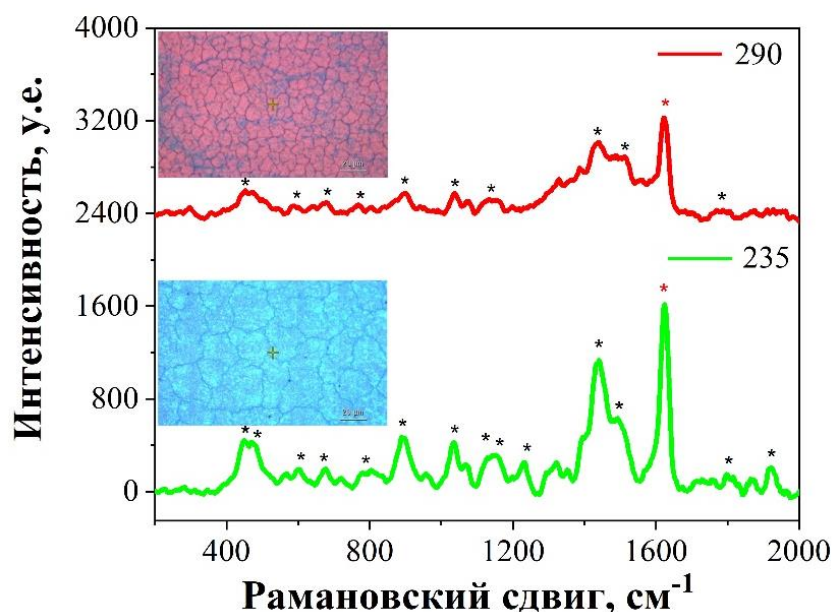


Рис. 95. Спектры ГКР от МС, адсорбированных в порах ФК с различными позициями стоп-зоны. Цифры на рисунке соответствуют диаметрам композитных частиц SiO₂/Ag в нм. На вставках показаны оптические микрофотографии областей поверхности, с которых были измерены спектры ГКР [152].

Центры фотонной стоп-зоны для этих двух композитных пленок лежат при $\lambda = 536$ и 688 нм, соответственно. Очевидно, что пленки ФК из композитной частицы SiO₂/Ag с фотонной стоп-зоной при $\lambda = 536$ нм показали самую высокую чувствительность по сравнению с образцом, где стоп-зона расположена при $\lambda = 688$ нм. При измерении ГКР длина волны лазера составляла $\lambda = 532$

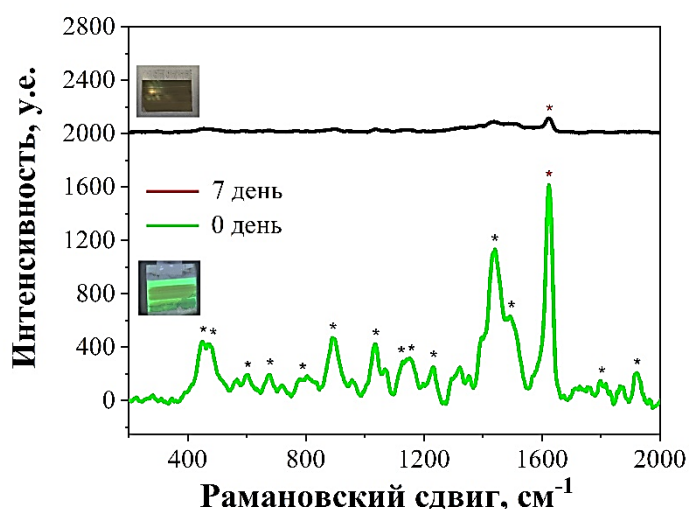


Рис. 96. Спектры ГКР подложек, изготовленных из композитных сферических частиц SiO₂/Ag диаметром 235 нм с МС (50 мкМ) после изготовления и после 7 дней анализа.

нм и расположена близко к центру стоп-зоны первого образца ($\lambda_{с.з.} = 536$ нм). Как уже было отмечено ранее, групповая скорость фотонов в центре стоп-зоны стремится к нулю, при этом плотность фотонных состояний увеличивается. В итоге это приводит к большему взаимодействию света с веществом и приводит к дополнительному усилению комбинационного рассеяния. Несмотря на высокую

чувствительность к анализатам, ФК подложки из композитных частиц SiO_2/Ag имеют серьезный недостаток, связанный с их быстрой деградацией со временем. Серебро быстро окисляется и, соответственно, сенсорные свойства падают со временем. Также было обнаружено, что окисление серебра приводит к деградации фотонно-кристаллических свойств пленок, несмотря на их небольшую концентрацию. На рис. 96 показаны спектры ГКР подложек, изготовленных из композитных сферических частиц SiO_2/Ag диаметром 235 нм с МС (50 мкМ) сразу после получения пленок ФК и после 7 дней. Как можно заметить сенсорные свойства пленок из композитных частиц сильно ухудшились спустя 7 дней (до 16 раз). Также из вставки рис. 96 визуально видно, что цвет ФК меняется в течение 7 дней и при этом фотонно-кристаллические свойства деградируют.

4.2.4.3. Композитные сферические частицы SiO_2/Au и ФК на их основе

Композитные сферические частицы SiO_2/Au с разными диаметрами SiO_2 были получены согласно схематической методике, описанной на рис. 49 в экспериментальной части работы. Модификация сферических частиц SiO_2 аминогруппой ($-\text{NH}_2$) контролировали двумя независимыми методами: ИК-спектроскопией и низкотемпературной адсорбцией азота. ИК спектры и кривые адсорбции/десорбции образцов до и после модификации показаны на рис. 97 (а-б) соответственно.

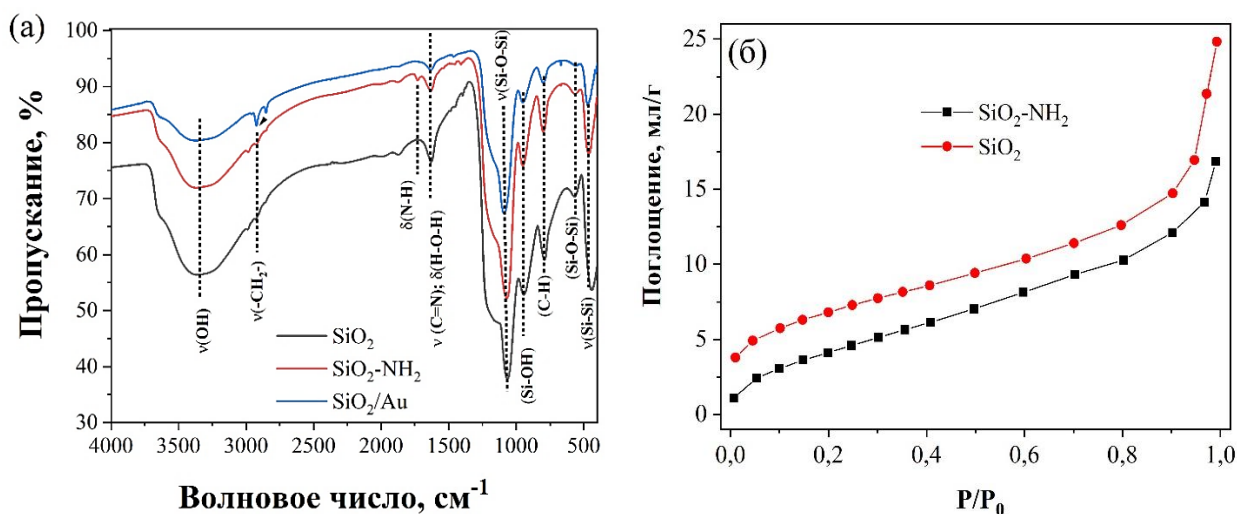


Рис. 97. (а) ИК-спектры сферических частиц SiO_2 до и после осаждения Au; (б) Изотермы адсорбции/десорбции азота немодифицированных (SiO_2) и модифицированных частиц кремнезема (SiO_2-NH_2).

На рис. 97а представлены ИК-спектры сферических частиц, синтезированных модифицированным методом Штобера и их модификация аминогруппой. В ИК спектрах

присутствуют широкие полосы поглощения, характерные для деформационного колебания связей Н-О-Н воды и гидроксо-групп: 1700-1550 и 3700-2800 см^{-1} [195]. Присутствуют и полосы, характерные для каркаса из SiO_2 , связанные с асимметричными (1047 см^{-1}) и симметричными (800 см^{-1}) колебаниями Si–O–Si группы. Также наблюдаются валентные колебания Si–O от поверхностных Si–ОН и Si–O- групп (965 см^{-1}) и деформационные колебания Si–O–Si группы (445 см^{-1}) [196, 197]. В спектре $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний N–H связей в области 1725 см^{-1} и связей C=N при 1650 см^{-1} . Двойные пики около 2925 см^{-1} и 2851 см^{-1} относятся к –CH₂– группам из аптамеров [198, 199]. Также в спектре $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ можно заметить небольшое плечо при 880 см^{-1} , которое отвечает за колебания связи Si–C [197].

Модификация поверхности кремнеземных сфер аминопропильными группами изменяет поверхностные и адсорбционные свойства частиц SiO_2 [200]. Адсорбция азота использовалась для качественного анализа изменения свойств поверхности при модификации частиц SiO_2 с помощью APTES. На рис. 97б показано сравнение изотерм низкотемпературной адсорбции азота, измеренных на частицах кремнезема и кремнезема, модифицированного аминопропилем. Молекулярные взаимодействия между азотом и силанолами, присутствующими на поверхности сфер кремнезема, сильнее, чем в случае частиц кремнезема, модифицированных аминопропилем. Поэтому кривая изотермы адсорбции для модифицированных частиц кремнезема ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) находится ниже кривой изотермы для немодифицированных сфер кремнезема (рис. 97б).

Более низкий pH неблагоприятен для осаждения золота и приводит к образованию небольших скоплений золота. В растворе К-золота HAuCl_4 гидролизуетсся с образованием $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]$ (схема показана на рис. 49 методической части), и значение x зависит от степени гидролиза [201]. Степень гидролиза, в свою очередь, зависит от значения pH, которое определяет количество OH^- , доступное для гидролиза. Ранее было обнаружено, что значение pH системы влияет на стабильность первичных наночастиц золота в растворе и, в конечном счете, вызывает различие в морфологии поверхности наночастиц SiO_2/Au типа ядро-оболочка [202].

NaBH_4 использовался в качестве восстановителя для восстановления HAuCl_4 в растворе К-золота, а цитрат натрия используется в качестве стабилизатора для образования более мелких наночастиц золота. По результатам исследований влияния соотношения К-золота к затравке (золото-зародыши: $\text{SiO}_2\text{-Au-seed}$) и значения pH раствора К-золота [42, 150], можно наблюдать, что на поверхности кремнезема образуются относительно однородные кластеры золота при соотношении К-золота к затравке 50 : 1 при pH = 10.31. Таким образом, с учетом данных условий была использована начальная концентрация

NaBH_4 ($C_0 = 6,6 \text{ мМ}$) и объем ($V_0 = 2 \text{ мл}$) в качестве исходных значений. Затем концентрацию и объем NaBH_4 систематически изменяли для регулирования кластеризации наночастиц золота на поверхности кремнезема. На рис. 98а приведены спектры поглощения коллоидного раствора SiO_2/Au при восстановлении разной концентрацией NaBH_4 , а на рис. 98б - соответствующие фотографии коллоидных растворов. Как видно из цвета растворов, при увеличении концентрации восстановителя степень кластеризации возрастает, и раствор становится фиолетовым, приобретая тёмный оттенок.

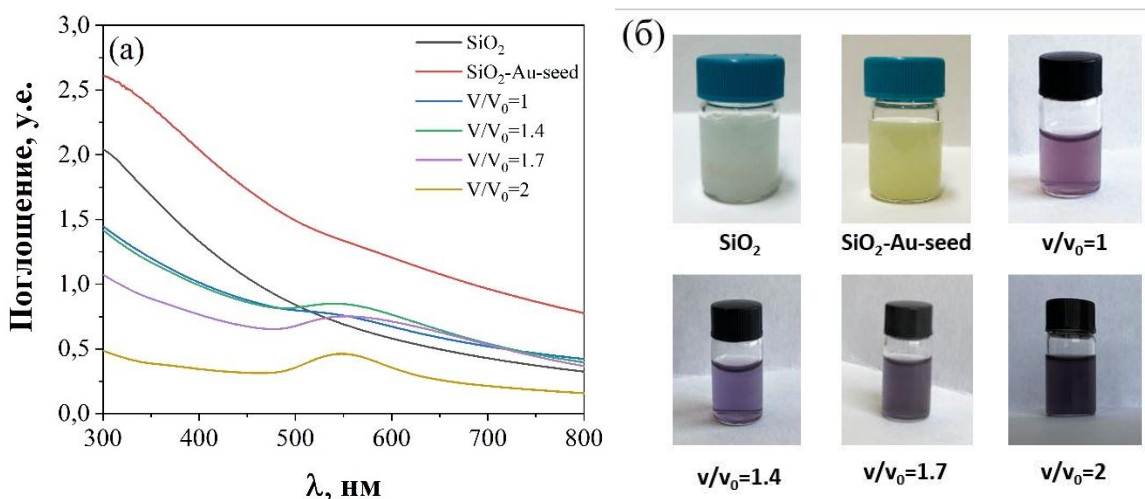


Рис. 98. (а) Спектры поглощения коллоидных растворов SiO_2 , зародышей золота на поверхности SiO_2 ($\text{SiO}_2\text{-Au-seed}$) и SiO_2/Au , полученные при разной концентрации NaBH_4 при фиксированном значении К-золота: зародыши золота (50:1); (б) Соответствующие фотографии коллоидных растворов.

Для спектров рис.98а концентрация NaBH_4 была фиксированной ($C = 6.6 \text{ мМ}$) при $V_0=2 \text{ мл}$, в то время как объем V был пропорционально изменен относительно исходного. Спектры поглощения показывают небольшое красное смещение с 540 нм до 550 нм с увеличением размеров кластеров золота. Как можно заметить на рис. 98б при увеличении концентрации боргидрида натрия, приводящего к интенсивной кластеризации, цвет

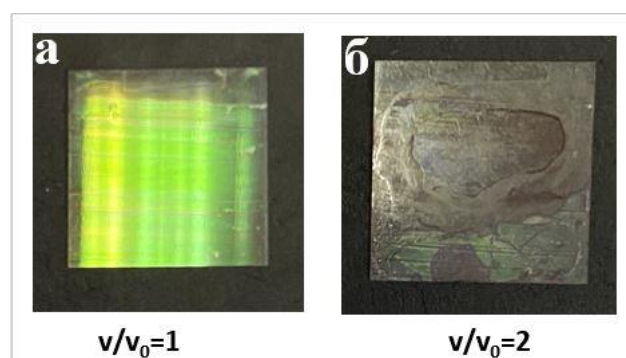


Рис. 99. (а-б) Фотографии ФК из коллоидных растворов SiO_2/Au с концентрацией NaBH_4 $v/v_0=1$ (а) и $v/v_0=2$ (б), соответственно. коллоидного раствора меняется от малинового цвета (при $v/v_0=1$) к темно-синим (при $v/v_0=2$). Методом вертикального осаждения были получены ФК опалового типа из

коллоидных растворов (рис. 98б), используя оптимальную концентрацию восстановителя. На рис. 99. приведены фотографии пленок ФК, полученные из коллоидных растворов, приведённых на рис. 98б (при $v/v_0=1$ и при $v/v_0=2$). При $v/v_0=1$ сферические частицы SiO_2 равномерно покрываются наночастицами Au по всей площади

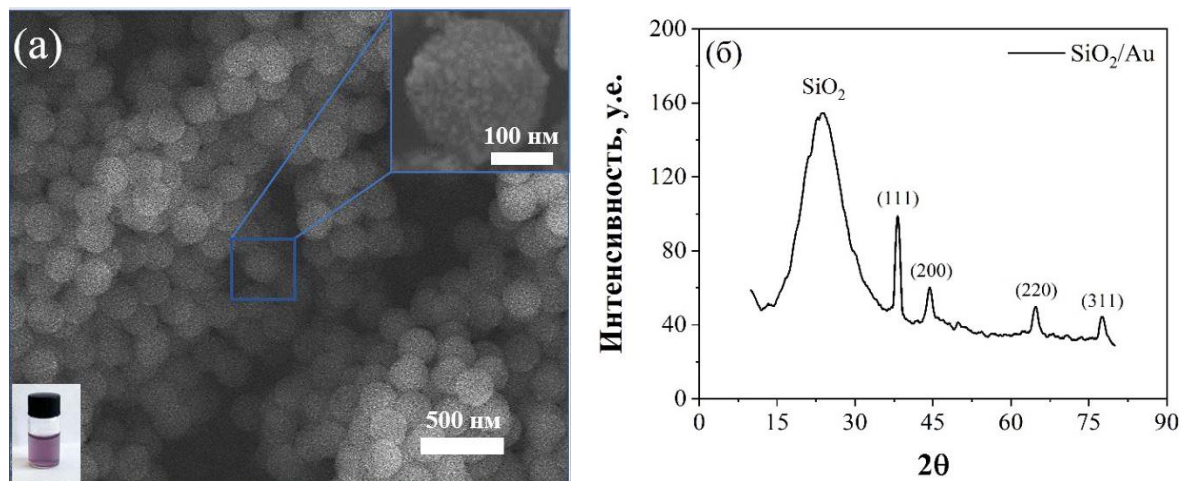


Рис. 100. (а) РЭМ изображение композитных частиц SiO_2/Au , полученных при $v/v_0=1$ и 50:1 (К-золота: $\text{SiO}_2\text{-Au-seed}$); (б) Рентгенограмма композитных частиц SiO_2/Au .

РЭМ изображение композитных сферических частиц SiO_2/Au , полученных при $v/v_0=1$, показано на рис. 100а (на вставке выделена область, захватывающая одну частицу). На рис. 100б показана рентгенограмма синтезированных композитных частиц SiO_2/Au при соотношении $v/v_0=1$ борогидрида натрия и концентрации К-золота: $\text{SiO}_2\text{-Au-seed}$ в соотношении 50:1. Исходя из РЭМ изображение (см. рис. 100а на вставке) посчитали средний размер наночастиц золота, и он равен 12 ± 3 нм. По уширению рефлексов золота с помощью формулы Шеррера был рассчитан средний размер наночастиц:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta};$$

где d - средний размер кристаллитов (в нм), k - безразмерный коэффициент формы и составляет около 0.9; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ - длина волны рентгеновского излучения, β - уширение линии при половине максимальной интенсивности и θ - угол Брэгга. Размер наночастиц золота, рассчитанный с помощью формулой Шеррера, составил 13 ± 1 нм.

Специфическая рентгеновская картина золота характеризуется пиками, расположенными при следующих значениях 2θ : 38.3; 44.3; 64.5 и 77.4, которые соответствуют отражениям от кристаллических плоскостей (111), (200), (220) и (311) золота, соответственно (JCPDS № 04-0784) [203]. С помощью метода динамического

светорассеяния (ДС) были измерены поверхностные заряды композитных частиц SiO₂/Au, а также их средний гидродинамический размер (см. таблицу 7).

Таблица 7. Данные ДС композитных частиц SiO₂/Au разного диаметра.

Образцы	Средний диаметр частиц SiO ₂ /Au, нм	Дзета-потенциал не модифицированных частиц SiO ₂ , мВ	Дзета-потенциал модифицированных частиц SiO ₂ -NH ₂ , мВ	Дзета-потенциал композитных частиц SiO ₂ /Au, мВ
А	235	- 45.6	10.2	-17.1
В	270	- 44.1	13.9	-21.6
С	295	- 42.8	14.7	-29.3

Дзета-потенциалы коллоидных частиц SiO₂ до модификации составляли от - 43 до -46 мВ, что указывает на существование гидроксильной группы на поверхности частиц SiO₂, приводящих к их хорошей дисперсности в этаноле. Используя полученные частицы SiO₂ в качестве матрицы, были получены композитные частицы SiO₂/Au методом восстановления. На первом этапе моодисперсные частицы SiO₂ были модифицированы аминогруппой, которые легко притягивают к себе наночастицы золота. Также были измерены дзета-потенциалы коллоидных частиц SiO₂ с различными диаметрами, модифицированные аминогруппой, полученные данные приведены в таблице 7. По сравнению с частицами SiO₂, дзета-потенциалы коллоидных частиц SiO₂-NH₂ изменились с - 46 мВ до 15 мВ. Затем после осаждения наночастиц золота на поверхности модифицированных частиц SiO₂-NH₂ поверхностный заряд частиц изменился до -29 мВ. Далее были синтезированы трехмерные ФК на основе композитных частицы SiO₂/Au с разным средним диаметром (235, 270, 295). С помощью метода вертикального осаждения были получены опаловые ФК на их основе. На рис. 101а приведены спектры отражения полученных ФК из композитных частиц SiO₂/Au с разным средним размером (235-А; 270-В и 295-С), где фотонная стоп-зона для соответствующих ФК находится в области 484, 554 и 612 нм. Вертикальная линия — это длина волны лазерного излучения рамановского спектрометра. Как видно из рис. 101б спектры ГКР для трех композитных ФК имеют разный вид, поскольку ФК имеют разные спектральные положения фотонной стоп-зоны. В случае образца В наблюдается наибольший сигнал КР от красителя метиленового синего (МС) с концентрацией 10⁻⁴ М, связанный с влиянием фотонной стоп-зоны на интенсивность ГКР. Как уже было

упомянуто ранее, этот эффект связан с уменьшением групповой скорости фотонов в области стоп-зоны, которое способствует большому увеличению взаимодействия света с веществом. В случае опаловых ФК усиление за счет фотонной стоп-зоны составляет 2-3 раза. Это значение было оценено исходя из высоты самого интенсивного пика красителя при 1625 см^{-1} (обозначен красной звездочкой) для трех образцов (А, В и С).

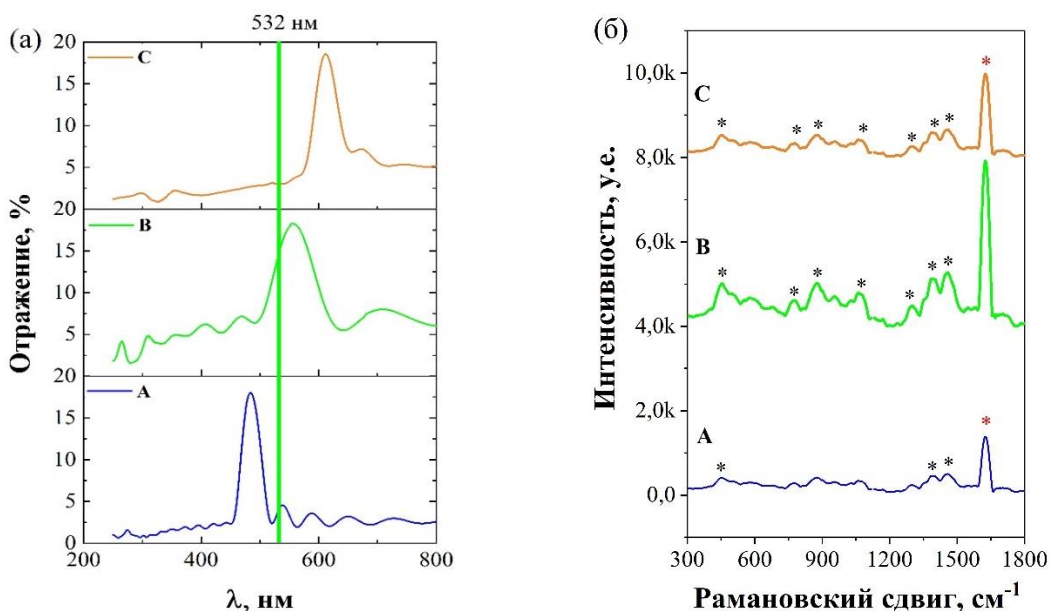


Рис. 101. (а) Спектры зеркального отражения ближе к нормали от поверхности ФК из разных диаметров частиц SiO_2/Au ; (б) Спектр ГКР метиленового синего ($C=10^{-4}\text{ M}$), поглощённого в порах полученных композитных ФК.

Сравнивая спектр ГКР полученных образцов со спектром КР эталонного образца, были рассчитаны значения EF , в качестве эталонного образца выступал 0.2 M раствор МС (спектр КР показан на рис. П5б). EF можно посчитать по формуле: $EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_0/N_0}$. Подставляя значение интенсивности ГКР подложек и интенсивности КР от образца сравнения с расчетом числа молекул, попавших в область сканирования, были получены значения EF для наших образцов. В данном случае количество молекул аналита (N_{SERS} и N_0) оценивается по уравнению: $N = C_1 \cdot N_A \cdot S_{scat} \cdot h$; где N_A - постоянная Авогадро, C_1 -молярная концентрация красителя в исследуемом объеме, S_{scat} - площадь сканирования сигнала комбинационного рассеяния, а h - толщина пленки опала. Молярная концентрация МС в опаловых пленках была рассчитана как: $C_1 = 2PC$; принимая во внимание, что опал имеет пористость $P = 0.26$. Коэффициент 2 означает пропитку пленки опалов раствором, имеющей концентрацией C , 2 раза. Для эталонного образца $C_1 = 0.2\text{ M}$ (концентрация МС в эталонном растворе) и длина h , с которой считывается сигнал комбинационного рассеяния,

определяется глубиной проникновения света в поглощающем растворе ($h = \varepsilon \cdot C_1 \cdot \ln 10 = 5.9$ мкм). Как показано на рис. 102,

композитная пленка В продемонстрировала значительно высокий коэффициент усиления ГКР в $6.32 \cdot 10^4$. Это значение в 2.4 раза больше по сравнению с пленкой А и в 2 раза больше, чем с пленкой С. Усиление КР происходит из-за того, что стоп-зона перекрывается с лазерным излучением. Композитные пленки являются термически стойкими. На

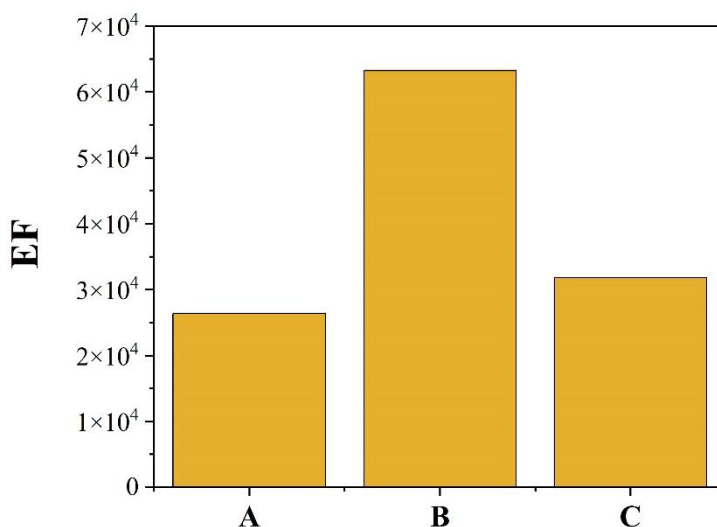


рис. П8 приведена кривая ТГ композитной частицы SiO_2/Au до 800°C . Из данных термогравиметрии было обнаружено, что основным продуктом сгорания композитных сферических частиц SiO_2/Au является вода и углекислый газ.

Рис. 102. Фактор усиления для композитных пленок А, В и С.

Выводы к главе 4.2.

Нами было детально изучено усиление КР света в ФК пленках со структурой опалов и инвертированных опалов. Впервые было показано усиление спонтанного КР с помощью инвертированных ФК, не содержащих наночастицы благородных металлов. Было установлено, что усиление КР с помощью ФК будет максимальным в случае, если длина волны лазерного излучения попадает в центр фотонной стоп-зоны. Усиление, происходящее только за счет фотонной стоп-зоны оценивали около 50 раз. Были получены композитные пленки типа ФК-металлические частицы на основе ETPTA/Au , SiO_2/Ag и SiO_2/Au с разными спектральными положениями фотонной стоп-зоны. Было изучено их применение в области ГКР и были получены высокие значения чувствительности за счет свойств ФК при умеренных концентрациях золота и серебра.

4.3. Миниатюризация фотонно-кристаллических сенсоров

Совершенствование микро- и наносистемной техники и сенсорных технологий приводит к созданию и внедрению микроаналитических систем, позволяющих перейти на новый уровень миниатюризации оборудования и точности измерений, в том числе благодаря возможности совмещения функций сенсора и забора пробы. Поэтому создание микроскопических ФК, т.е. их миниатюризация в качестве микросенсоров считается перспективным направлением по созданию оптических устройств.

4.3.1. Получение полосчатых ФК

Миниатюризация ФК и построение из них повторяющегося ряда структур могут обладать уникальными свойствами и могут быть перспективны для изготовления микроструктурированных ФК. Они также могут быть использованы как линейки ФК микросенсоров для визуального определения концентрации органических жидкостей. Переход от крупных блоков к мелким структурам позволил бы увеличить точность подобного индикатора и сделать его предельно компактным. Метод, основанный на прерывистом, 'скользящем' движении мениска при вертикальном осаждении позволяет получить полосчатые ФК [204] (метод получения показано на рис. 44 в методической части).

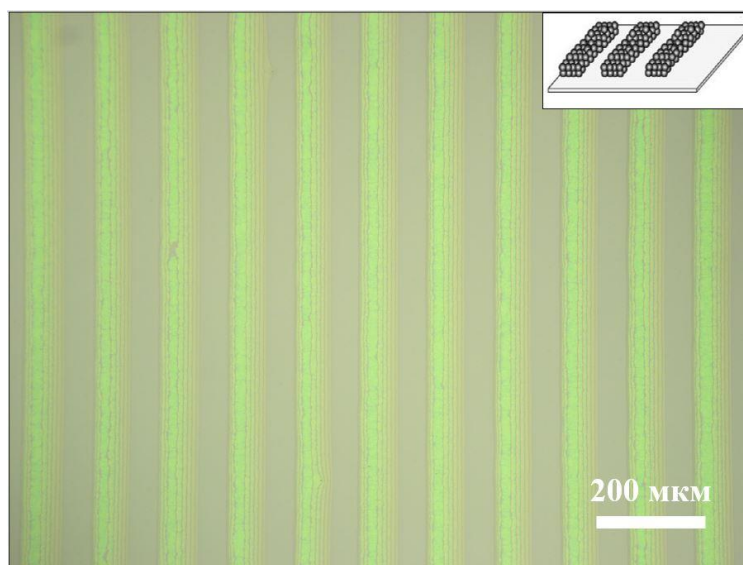


Рис. 103. Периодические полосы (МФК), осажденные из сферических частиц SiO_2 концентрацией 0,9 г/л; полосы состоят из 6 слоев.

Тем не менее, в нашей работе были впервые изучены фотонно-кристаллические свойства полученных полосок. Основная проблема метода прерывистого движения мениска для

получения полосчатых ФК была связана с их недостаточной толщиной. Однако, было продемонстрировано, что образование гребней с достаточной высотой возможно при медленном движении мениска и достаточно высокой концентрации сферических частиц SiO_2 . Движение мениска можно контролировать варьируя температуру осаждения, концентрацию SiO_2 и вязкость коллоидного раствора. На рис. 103 приведена оптическая микрофотография одного из полученных полосчатых ФК при 31°C с концентрацией 0.9 г/л SiO_2 . На вставке в рис. 103 показана схематическая картина полосчатых структур состоящих из блоков плотноупакованных сферических частиц. Период полосок и количество слоев внутри одной полоски можно контролировать варьируя условия осаждения. Ниже подробно рассматриваются экспериментальные результаты по получению полосчатых ФК при разных условиях осаждения. Каждая полоска в рис. 103 обладает фотонно-кристаллическими свойствами, поскольку 7-8 слоев достаточно для обеспечения дифракции света. Также цвет полоски свидетельствует о наличии свойства ФК и зависит от диаметра сферических частиц SiO_2 .

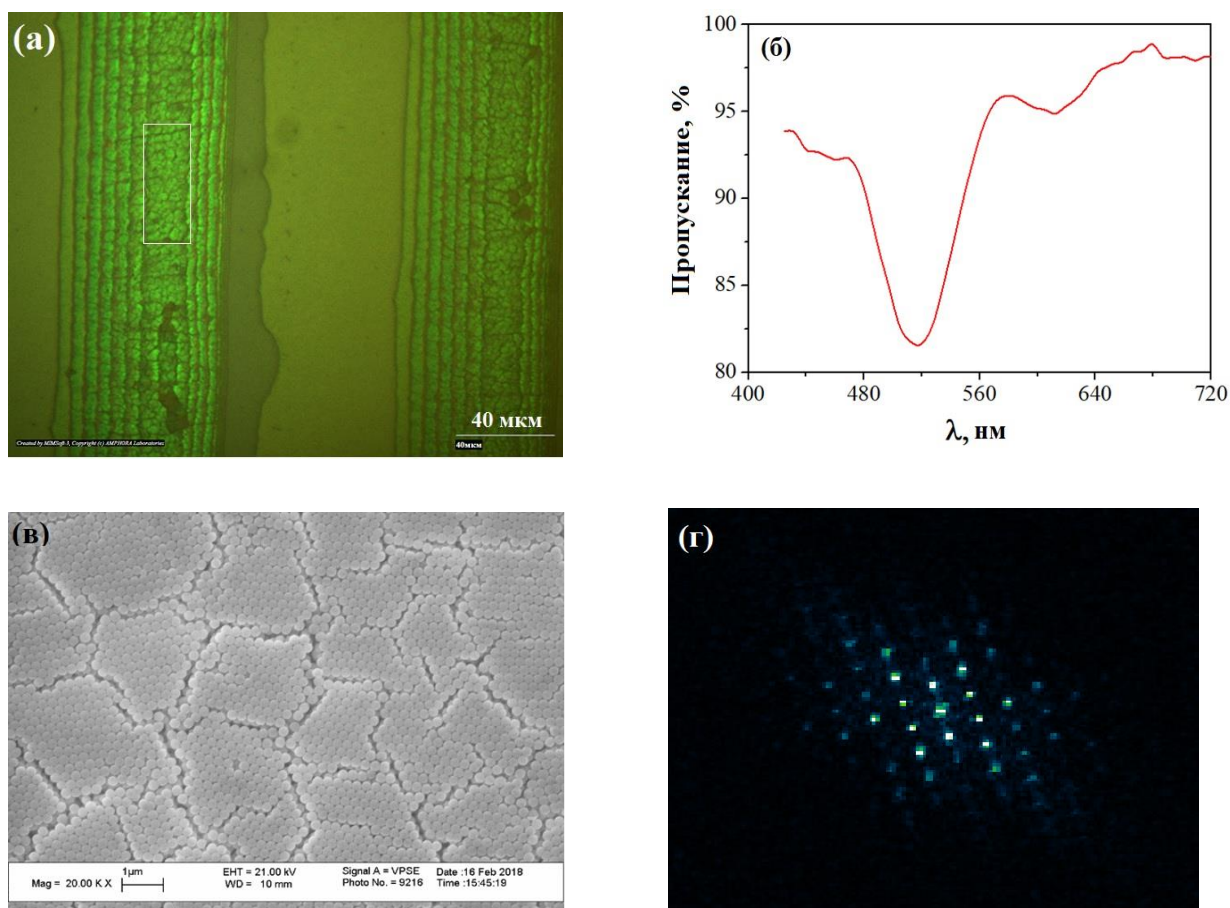


Рис. 104. (а) Оптическая фотография одной полоски, состоящей из 7-8 слоев осажденных частиц SiO_2 ; (б) Локальный спектр пропускания из выделенного участка (а); (в) РЭМ изображение поверхности внутри одной полоски; (г) Фурье преобразование от изображения (в) [204]

Каждая полоска (микрофотография одной полоски приведена на рис. 104а), имеет 7-8 слоев из плотно упакованных сферических частиц, как показано на рис. 104в. Для изучения свойств ФК, зависящих от высоты слоя, было проведено исследование методом локальной спектроскопии для одного из полосок (рис. 104б). Область, с которой был записан локальный спектр пропускания, показано на рис. 104а белым прямоугольником. Падение спектре (рис. 104б) коэффициента пропускания при 516 нм в, связано с наличием фотонной стоп-зоны, поэтому цвет полосок на оптической фотографии зеленый. Сферические частицы внутри каждой полоски образуют плотно упакованный массив, как показано на рис. 104в. Преобразование Фурье изображения (рис. 104г), состоящее из хорошо локализованных пятен, указывает на высокую степень гексагонального упорядочения сферических частиц. Полученные периодические полоски ФК, также могут быть использованы, например, в качестве темплата для литографии, как дифракционные решетки и микроскопические сенсоры.

В наших экспериментах по получению полосчатых ФК вначале варьировали концентрацию коллоидного раствора от 0.2 до 1.3 г/л. В данном интервале концентраций можно получить строго периодические полоски ФК. На рис. 105 представлены фотографии оптической микроскопии периодических полосок ФК, полученных при разных концентрациях коллоидного раствора, но при одних и тех же температурах осаждения (т.е. скорости осаждения).

Когда коллоидный раствор начинает высыхать из стакана, сферические частицы SiO_2 собираются на поверхности подложки под действием капиллярной силы и самоорганизуются в гексагональную структуру. При вертикальном осаждении при определенных условиях часто мениск оставляет за собой полосатую структуру (рис. 105), состоящую из осажденных сферических частиц. Такой характер движения мениска подробно описан в разделе 2.2.3. литературного обзора. Т.е. в процессе осаждения ширина полоски ФК растет до внезапного отрыва мениска от поверхности осевших частиц прекращая процесс самоорганизации. Когда растворитель испаряется, краевой угол между подложкой и растворителем постепенно уменьшается, и упругая энергия, запасенная в точке контакта, увеличивается. После того, как напряжение превышает энергию пиннинга, происходит отрыв мениска, приводящего к резкому спаду фронта растворителя. Для объяснения данного процесса и механизма образования полос, существует много математических моделей. В качестве основных параметров моделей используют поверхностное натяжение, вязкость раствора, силу трения, которая препятствует движению контактной линии и многие другие факторы. В результате конкуренции между силой трения и поверхностным натяжением контактная линия осциллирует при испарении

раствора и генерирует полосатую пленку, состоящую из упорядоченно осажденных частиц. Интерференция света приводит к тому, что ступени разной толщины обладают разным цветом (рис. 105). Период L параллельной структуры не зависит от концентрации сферических частиц SiO_2 в пределах от 0.2 до 0.8 г/л. Некоторые колебания периода до $\pm 4\%$, существующие в направлении осаждения, вероятно, связаны с температурной неустойчивостью $\pm 1^\circ\text{C}$. С ростом концентрации коллоидного раствора увеличивается количество слоев осажденных частиц. На рис. 105в при концентрации коллоидного раствора, равной 0.206 г/л, осажденные слои будут в основном монослойными, ближе к точке отрыва наращивается бислой, а в некоторых малых участках - трислой. Но на рис. 105а количество осажденных слоев достигает до 8 в направлении движения мениска, т.к. концентрация раствора выше 4 раза. Количество слоев увеличивается в направлении движения мениска. На рис. 105 во всех случаях движение

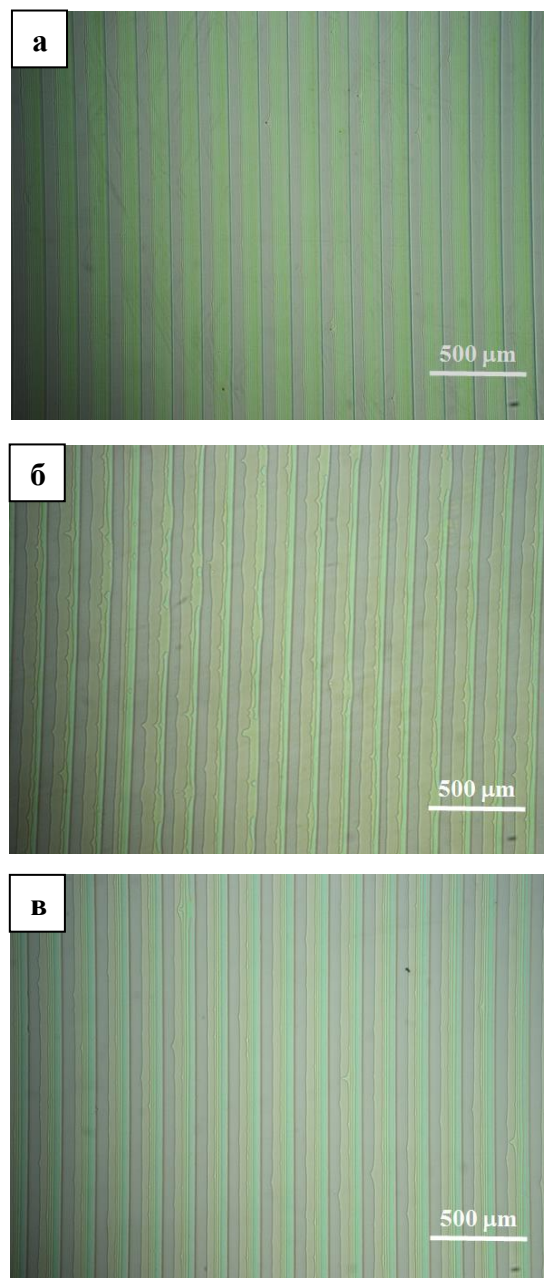


Рис. 105. Оптические фотографии полосчатых структур, полученных из коллоидного раствора разной концентрации: а) 0.826 г/л; б) 0.413 г/л; в) 0.206 г/л. Диаметр коллоидных частиц SiO_2 во всех трех случаях равен 230 нм и температура осаждения равна 34°C [205].

мениска происходит слева направо, следовательно, количество слоев тоже увеличивается в том же направлении до момента отрыва контактной линии. Такое градиентное наращивание слоев хорошо видно на лазерно-интерференционном микроскопе. На рис. 106 приведено изображение лазерно-интерференционного микроскопа одной полоски в виде гребней для одного из образцов, полученного при 34°C с концентрацией SiO_2 равной 0.4 г/л и их средний диаметр - 230 нм. Уменьшение интенсивности окраски характеризуется увеличением толщины полосок. Исходя из рис. 106 можно сделать вывод, что слои

осажденных сферических частиц наращиваются в сторону движения мениска (слева направо). При этом наращивание толщины слоев начинается из координаты $x = -50$ мкм и заканчивается при $x = 50$ мкм, когда мениск отрывается. Максимум в данном гребнистом профиле примерно лежит в диапазоне 1 микрона, который соответствует 4-5 слоям. Такие крупномасштабные периодичности с большой высотой гребня, можно рассматривать как полосчатые ФК [204] так и дифракционные решетки [205].

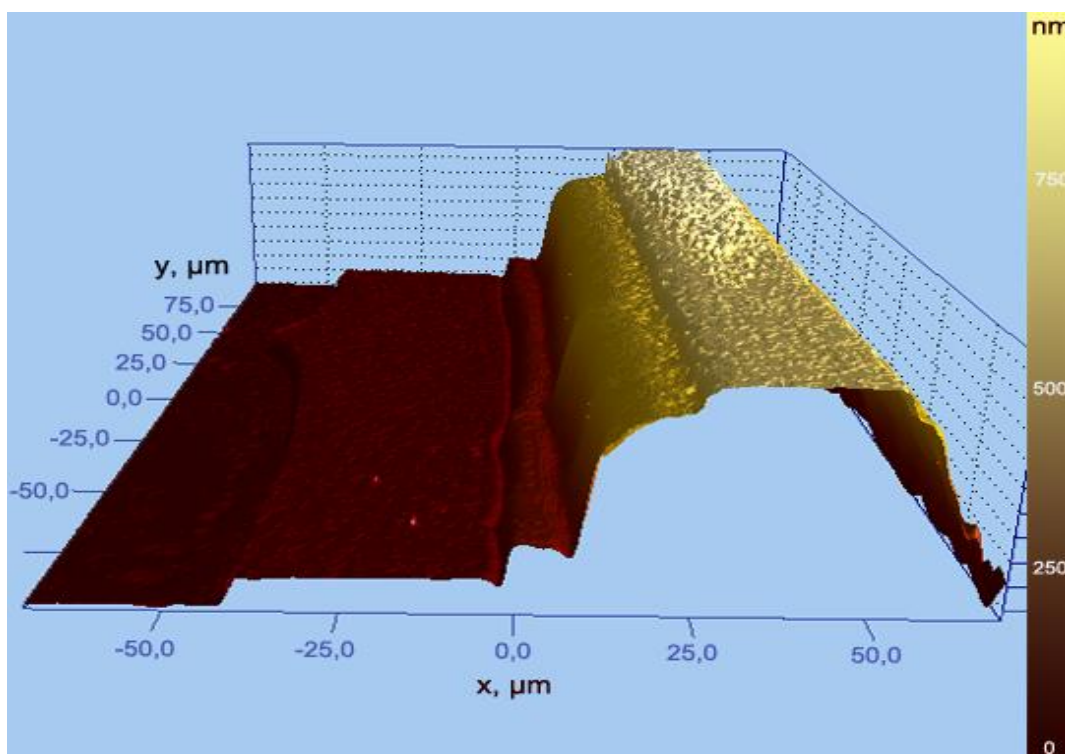


Рис. 106. Изображение светового интерференционного микроскопа одной полоски из частиц SiO_2 для образца, полученного при 34°C и с концентрацией 0.4 г/л [205]

Реализация периодического скачкообразного движения мениска позволила нам в итоге расширить пределы микросферной литографии до порядка сотен микрон. При уменьшении концентрации коллоидного раствора, были получены монослойные полоски. В работе [53] было высказано, что монослойные полоски самоорганизуются более упорядоченно, чем непрерывный монослой. Если так, то литографические подходы для полосатых структур являются более приемлемыми. На рис. 107 (а-б) приведены оптическая и электронная изображения монослойных полосок (с небольшими участками бислоев), полученных из сферических частиц диоксид кремния размером 230 нм при 34°C . Справа от оптической микрофотографии полосчатых структур стрелками показано РЭМ изображение более крупного масштаба одной полоски. На вставке в рис. 107а показана картина лазерной дифракции от периодических полосок, а в случае с рис.107б на вставке показано 2D Фурье образ взятое из всей площади РЭМ изображение. Нами впервые была

показана картина лазерной дифракции от параллельных полосок, полученных в процессе прерывистого движения мениска при вертикальном осаждении [205].

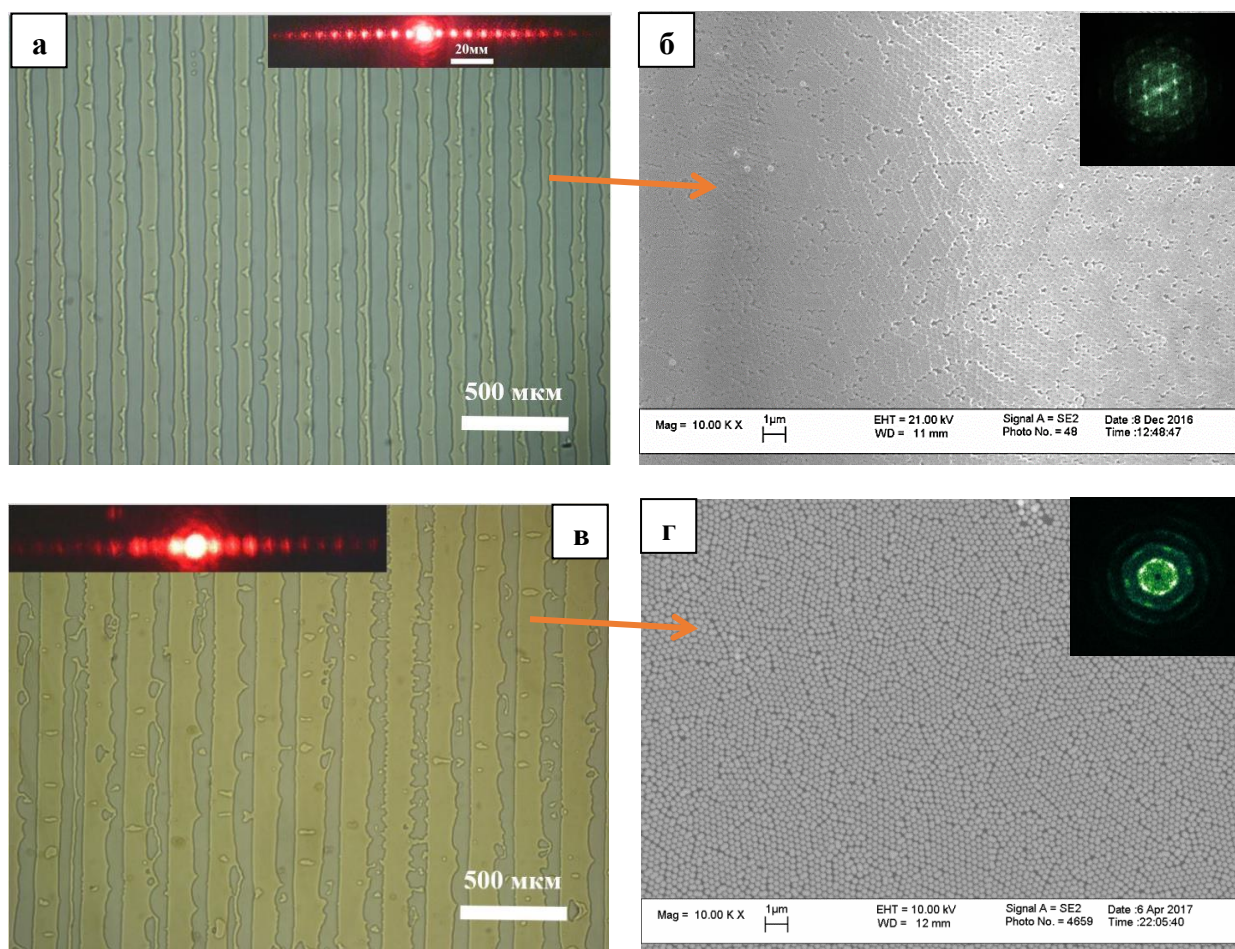


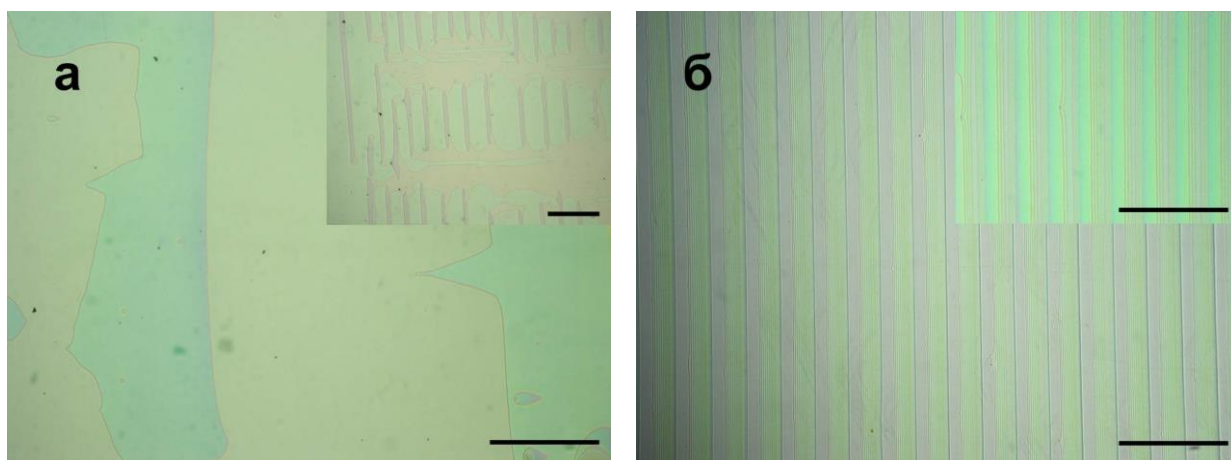
Рис. 107. (а, в) Оптическая микрофотография монослойных полосок полученное при 34 и 45 °С соответственно. На вставке показана картина лазерной дифракции от периодической полоски; (б, г) Масштабированный участок от одной полоски состоит из упорядоченных частиц диоксида кремния размером 230 нм.

Направление роста (направление движения мениска в процессе вертикального осаждения) совпадает с направлением указанной стрелки. Периодические полоски на рис.107 были получены из достаточно разбавленных растворов (~ 0.2 г/л) и такие полоски не могут рассматриваться как ФК полоски. Полоски при 0.2 г/л получаются хорошо упорядоченными, но для дальнейших экспериментов была увеличена концентрация SiO_2 . Нами была также исследована степень упорядочения сферических частиц в монослойных полосках, которую можно контролировать в зависимости от условий получения. Частицы упорядочены в гексагональную упаковку, и можно найти области по 25×20 мкм² с малым количеством дефектов (рис. 107 б, г). Фурье-образ, полученный по всей площади РЭМ

изображения образцов показано на вставках. Он состоит из хорошо локализованных максимумов, соответствующих высокой степени упорядоченности структуры по всей исследованной площади (в случае 34 °С). РЭМ изображение образца из той же серии, но полученной при более высокой температуре осаждения – 45 °С, показано на рис 107г. Из вставки к рис. 107г видно, что с уменьшением размера упорядоченных доменов и увеличением количества дефектов Фурье-образ изменяется от отдельных точечных рефлексов до сплошных колец. Причина, вероятно, связана с тепловыми колебаниями сферических частиц, препятствующими их самосборке. Особенностью микроструктуры исследованных пленок также является наличие сдвоенных микрочастиц аморфного SiO₂, соединившихся в процессе дорастивания, что приводит к ухудшению дифракции.

Изображения оптической микроскопии полосчатых ФК, полученные при концентрации 0.8 г/л сферических частиц SiO₂ в растворе при различных температурах осаждения (27, 34, 37, 41 и 50 °С), показаны на рис. 108 (а-д), соответственно.

В дальнейших обсуждениях по полосчатым ФК для удобства мы будем обозначать наши образцы с помощью трех ключевых чисел (*i*, *t*, *1/X*). Здесь *i* - серия образца (см. Таблицу 8); *t* - температура осаждения (27, 34, 37, 41 или 50 °С) и *1/X* - концентрация сферических частиц SiO₂ в начале осаждения ($C = c_1/X$, где *X* = 1, 2, 3 или 4). Коллоидные суспензии из сферических частиц SiO₂ со средним размером 200-300 нм были изготовлены и разбавлены с помощью этанола (95 об. %) до нужной концентрации. Концентрацию коллоидных растворов подбирали таким образом, чтобы значение *X* варьировалось от 1 до 4, т.е. были изготовлены следующие растворы с концентрацией: $c_1 = 0.83$ г/л, $c_2 = c_1/2$, $c_3 = c_1/3$ и $c_4 = c_1/4$. Данные концентрации рассчитывались из общего количества ТЭОС после синтеза частиц SiO₂.



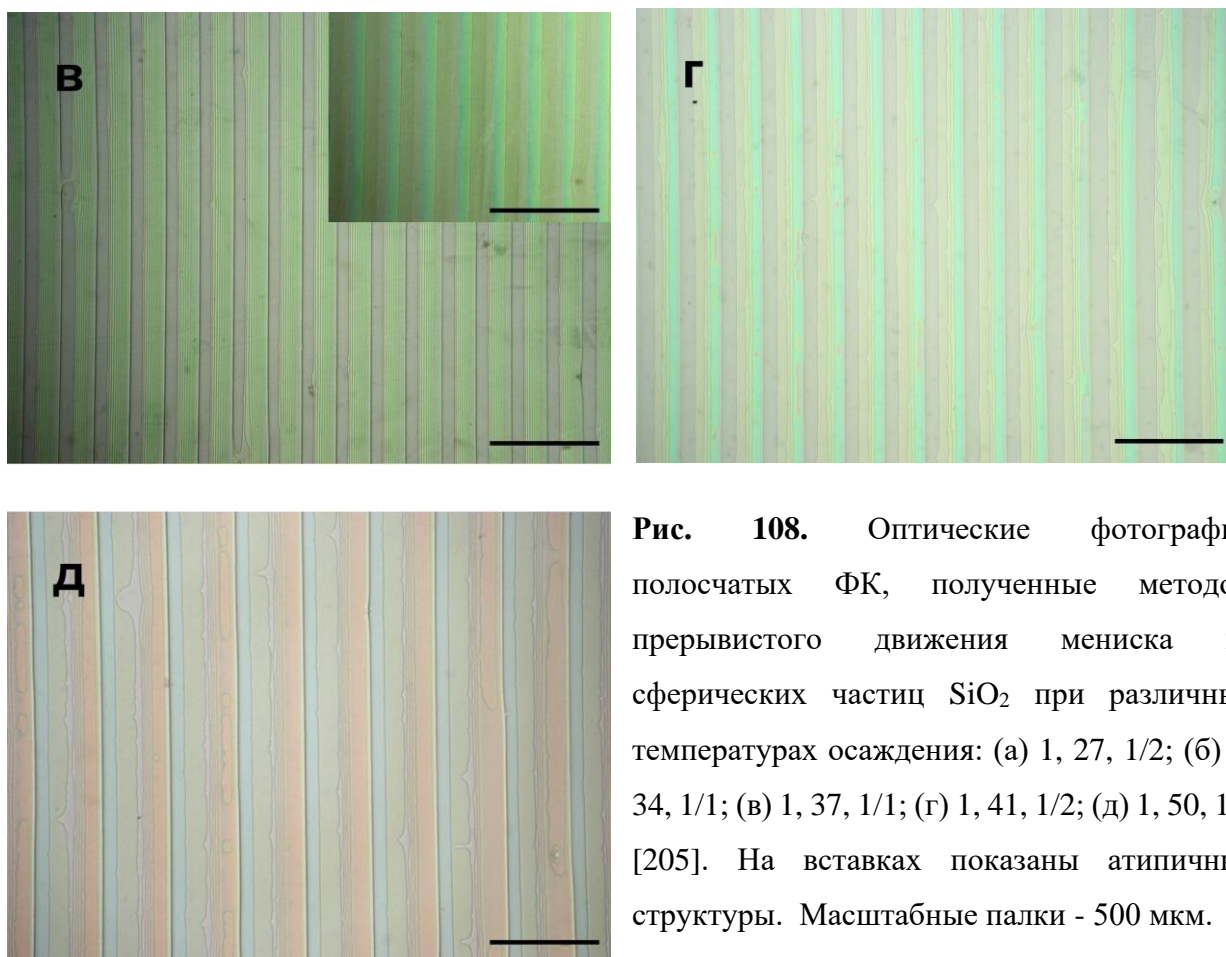


Рис. 108. Оптические фотографии полосчатых ФК, полученные методом прерывистого движения мениска из сферических частиц SiO_2 при различных температурах осаждения: (а) 1, 27, 1/2; (б) 1, 34, 1/1; (в) 1, 37, 1/1; (г) 1, 41, 1/2; (д) 1, 50, 1/1 [205]. На вставках показаны атипичные структуры. Масштабные палки - 500 мкм.

Таблица 8. Полученные полосчатые ФК из сферических частиц SiO_2 разного диаметра.

Серия образца	Диаметр коллоидных частиц, нм
1	230 ± 14
2	280 ± 12
3	255 ± 10
4	Полидисперсные ($D \sim 300$ нм)

Как можно заметить из рис. 108 при комнатной температуре (рис. 108а) типичный рельеф поверхности является плоским с редкими шагами. Только небольшие фрагменты поверхности могут нести ациклические гребни, расположенные на расстоянии 150-300 мкм друг от друга (показано на вставке). Были получены радикально другие структуры с четко выраженной периодичностью при более высоких температурах. Все три образца на рис. 108 (б-д) состоят из строго параллельных полосок осажденных частиц SiO_2 и пустых промежутков между ними. Высота каждого гребня постепенно возрастает в направлении фронта осаждения (слева направо), а затем резко падает до нуля. Такой тип профиля

гребней был подтвержден интерференционным микроскопом. Кроме того, при высоких температурах наблюдали систематическое снижение периода структур в процессе осаждения. Такая тенденция особенно ощутима для самой высокой температуры - $t = 50$ °С. В конце процесса осаждения при 50 °С период структуры оказался примерно на 15 % меньше, чем в начале. В отличие от этого, при $t = 34$ °С систематическая тенденция не проявляется на фоне случайных колебаний. Образцы очень однородны и полосы лежат перпендикулярно к направлению движение мениска. Другой редко встречающийся тип структуры показан на рис. 108б. Такая структура может наблюдаться в образцах, полученных из наиболее концентрированных суспензий только в конце осаждения, поскольку концентрация сферических частиц увеличивается с уменьшением объема раствора. В этом случае мы имеем в нижней части подложки непрерывную пленку, толщина которой нигде не уменьшается до нуля. Подобные периодические изменения толщины также хорошо видны и на других образцах. Зоны с наименьшей толщиной (зеленый цвет) показаны на вставке на рис. 108б-в. Зависимость периода структур (L -расстояние между двумя полосками) от концентрации коллоидного раствора не была обнаружена в пределах от 0.2 до 0.8 г/л, но с ростом температуры осаждения был выявлен рост периода полосчатых структур. На рис 109а приведен график зависимости периода полосчатых структур от температуры осаждения для серии образцов 1 (см. таблицу 8) с концентрацией SiO_2 , равной 0.8 г/л. С ростом температуры осаждения увеличивается L – период полосчатых структур (рис. 109а).

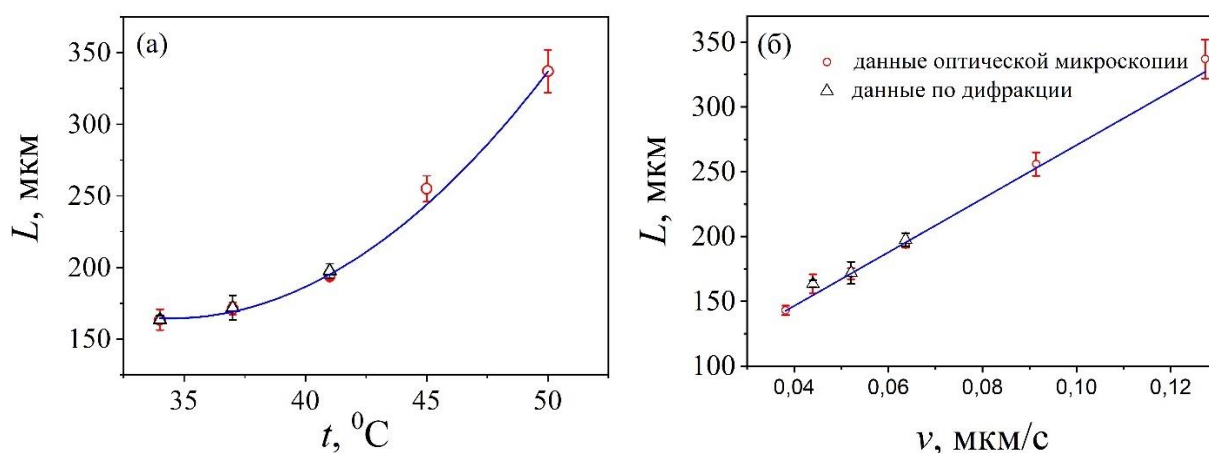


Рис. 109. (а) Зависимость периода полосчатых ФК от температуры осаждения $L(t)$; и (б) от скорости осаждения - $L(v)$; Кружки - данные оптической микроскопии, треугольники - данные лазерной дифракции.

Такую закономерность также подтвердили данные лазерной дифракции (на графике рис. 109а обозначены треугольниками). Период L полосчатых структур можно определить по его дифракционной картине в соответствии с формулой: $L \sin \varphi = m\lambda$, где φ -

дифракционный угол, а m - порядок дифракции. Картина лазерной дифракции, полученная от полосчатых ФК при разных температурах осаждения при фиксированной концентрации SiO_2 (0.8 г/л), приведена на рис. П9 в приложении. Кроме того, учитывая то, что периодическая полосчатая структура не формируется при комнатной температуре, мы должны предполагать существование критической температуры $t_c \sim 30^\circ\text{C}$, ниже которой не формируется полосчатая структура. Наиболее вероятной причиной увеличения $L(t)$ является увеличение скорости испарения. Соответствующая зависимость L от средней скорости испарения - v показана на рис. 109б. Как можно заметить, вид зависимости $L(v)$ близка к линейной. С другой стороны, скорость испарения уменьшается со временем осаждения из-за снижения уровня мениска и увеличения концентрации SiO_2 . В результате период полосчатых структур - L также уменьшается в процессе осаждения.

Существуют много теоретических моделей, описывающих скачкообразное движение мениска во время испарения раствора. Одной из теоретических моделей является автоколебательное движение мениска [206]. В данной модели предложена простая механическая аналогия, позволяющая смоделировать процессы в мениске: грузик массой m , лежащий на горизонтальной поверхности с некоторым коэффициентом трения (вообще говоря, нелинейным), к которому прицеплена пружинка жесткости k . Грузик описывает инертные свойства раствора. Трение грузика о поверхность – взаимодействие контактной линии с подложкой. Краевому углу (отрыва и закрепления контактной линии) в данной модели отвечает трение покоя и прилипания мениска по пути движения грузика. Внешняя сила задается движением свободного конца пружины с постоянной скоростью, отвечающей скорости опускания уровня раствора в сосуде при высыхании. Численный расчет, проведенный на основе данной модели, проиллюстрировал периодическое смещение мениска и установление автоколебательного режима. Опираясь на данную модель легко можно представить, что, если тянуть грузик с большой скоростью, то большая часть энергии накапливается в виде потенциальной энергии пружинки ($kx^2/2$). Далее накопленная энергия позволяет перемещать грузик скачкообразно на более удаленное расстояние от первоначального положения. Шаг скачка грузика является аналогией шага отрыва мениска. Повышение температуры осаждения для одного и того же состава коллоидного раствора увеличивает скорость испарения, и мениск отрывается на более удаленное расстояние. Скорость испарения лежала в диапазоне от 0.025 до 0.13 мкм/с в нашей работе. Увеличение скорости испарения означает более быстрое снижение уровня жидкости, и в этом смысле испарение играет ту же роль, что и тянущая грузик внешняя сила. Однако увеличение скорости испарения также увеличивает конвективный перенос потока частиц от объемной суспензии к кончику мениска. Поэтому эти два различных эффекта, вызванные усилением

испарения, приводят к увеличению ширины полос во всем диапазоне испарения. Расстояние между полосками также увеличивается с увеличением скорости испарения. Время, необходимое для формирования полосчатых структур, уменьшается с увеличением скорости испарения. Таким образом, скорость испарения определяет скорость роста полосок. Например, при $t = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость испарения равна 0.044 мкм/с и период полосчатых ФК равен 164 мкм , следовательно, для образования одной полосы затрачивается 1 час и две минуты. При температуре осаждения $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, время образования одной полоски равно 43 минуты.

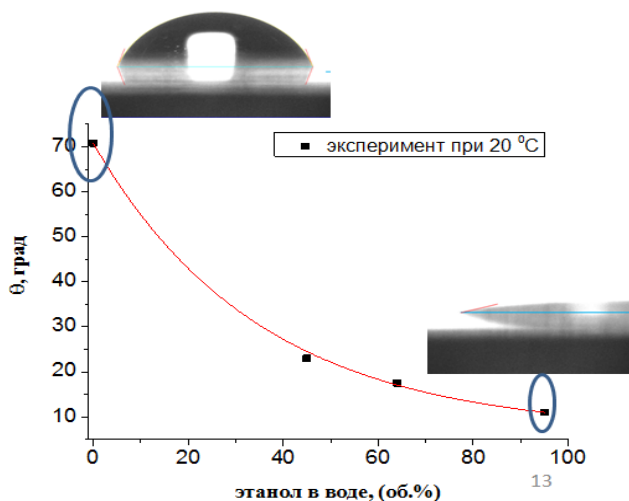


Рис. 110. Зависимость контактного угла от состава бинарной смеси этанол-вода.

Для более детального исследования механизма образования полосок был варьирован состав бинарной смеси этанол-вода в коллоидном растворе. Как уже было отмечено, контактный угол и поверхностное натяжение являются основными факторами, влияющими на ширину и расстояние между полосками. На рис. 110 приведена зависимость контактного угла от состава бинарной смеси этанол-вода. Мы сравнили зазор между полосками, полученными на стеклянной пластинке путем погружения в водно-спиртовую суспензию при одной и той же температуре ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Было обнаружено, что осаждение в водной суспензии (36 об. %) приводит к большему промежутку между полосками, чем в этанольной суспензии (37.0 мкм для 36 об. % воды в бинарной смеси и 24.9 мкм для этанола). Этот результат показывает, что параметры полосчатых структур можно контролировать, меняя состав бинарного раствора, вероятно, из-за разницы в углах смачивания и поверхностных натяжениях. Для того, чтобы прояснить этот эффект, мы изменили поверхностное натяжение раствора путем добавления небольшого количества воды в этанол. Как показано на рисунке 110, контактный угол смачивания бинарного раствора уменьшается при увеличении содержания спирта, т.е. мениск будет менее крутым. Несмотря на то, что расстояние между полосками уменьшается с уменьшением поверхностного натяжения, период структур увеличивается (рис. 111). Это происходит из-за того, что с уменьшением поверхностного натяжения увеличивается ширина полос. Причиной уменьшения периода полосчатых структур с увеличением поверхностного натяжения раствора является то, что косинусная составляющая поверхностного натяжения (см. литературный обзор пункт 2.2.3.) при этом

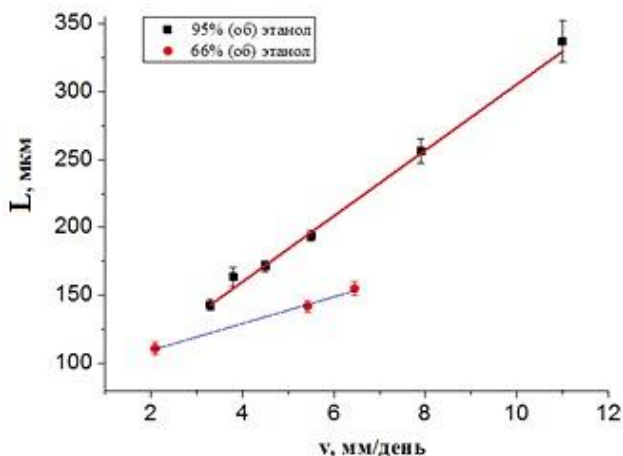


Рис. 111. Зависимость периода полосок от коллоидного раствора с 36 об. % водаскорости осаждения при разных составах этанол при температуре осаждения 34 °С, полосчатые структуры

формируются в начале осаждения и через некоторое время структура превращается в непрерывный слой, который говорит о наличие каких – то критических значений скорости осаждения. На рис. 112 показана оптическая микрофотография при переходе от полосчатой структуры к непрерывным. В данном случае начальная концентрация коллоидного раствора равнялась 0.2 г/л. Движение мениска, как и в предыдущих фотографиях, осуществляется слева направо. В начале осаждения мениск двигался скачкообразно, но т.к. в ходе испарения уровень жидкости понижается, следовательно, скорость испарения уменьшается, и концентрация раствора при этом увеличивается. Исходя из простых теоретических соображений при написании уравнения баланса концентрации частиц на разной высоте стакана, можно вывести следующую зависимость: $v_{\text{осажд.}} \sim \frac{1}{S}$, где S - расстояние от поверхности раствора до верхней части стакана. В нашем случае было использовано два типа цилиндрических стаканов объемом 250 и 400 мл, соответственно. Для выращивания пленок полосчатых ФК обычно подложки опускаются в коллоидный раствор объемом 125 мл.

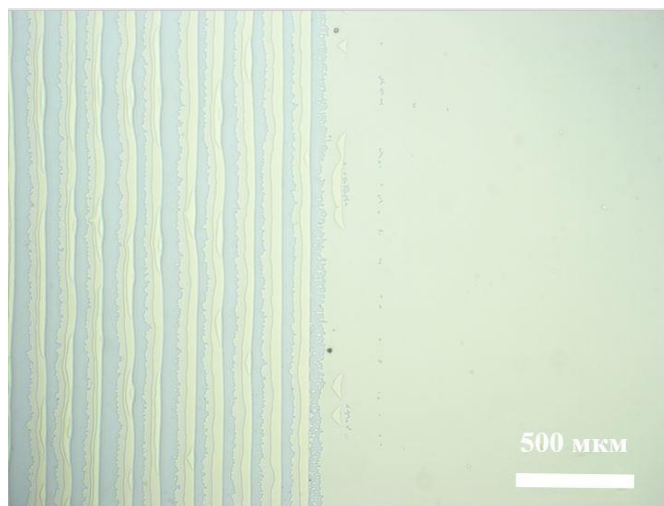
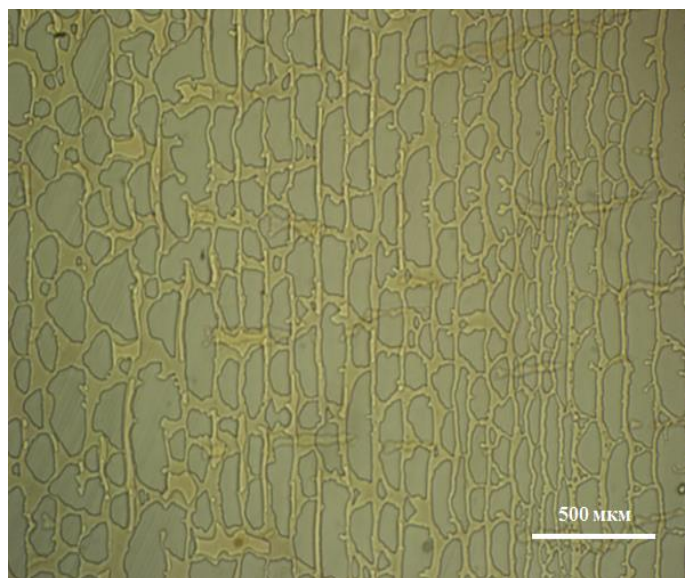


Рис. 112. Оптическая фотография образца, полученного из коллоидного раствора состава 36 об. % воды, при 34 °С. Концентрация SiO₂ в растворе - 0,2 г/л.

Оценка скорости осаждения в начале и в конце процесса (исходя из уровня жидкости до верхней части стакана) показывает, что они отличаются менее чем на 10 %. Следовательно, скорость, которая рассчитывается, исходя из понижения уровня жидкости, является средней скоростью. Средняя скорость, при которой наблюдался переход структуры от полосчатой к непрерывной, равнялась 0.024 мкм/с. Ниже этой скорости не формируется полосчатая структура. Стоит также подчеркнуть то, что при более высоких температурах становится заметным, что в ходе движения мениска в сторону уменьшения уровня раствора, ширина полос увеличивается. Это говорит о замедлении скорости осаждения, поэтому мы

считаем, что полосы начинают слипаться друг к другу при достижении критической скорости. Таким образом, был сделан вывод о том, что скорость осаждения имеет решающее значение для образования полос. Дальнейшее увеличение воды до 55 об. % в бинарном растворе этанол-вода привело к нерегулярной структуре полос, как показано на рисунке 113. В отдельных местах были найдены



области с полосчатой структурой, но, судя по всему, это было связано со сложным движением мениска. Например, период нижней части

Рис. 113. Оптическая фотография образца, полученного при составе раствора 55 об. % воды, при 45 °С. Концентрация SiO₂ – 0.2 г/л.

подложки должен быть больше верхней части, но для данной серии образцов все было противоположно, т.е. мениск при этом движется по сложному механизму.

4.3.2. Инvertированные полосы ФК

Поскольку полосы из осевших частиц SiO_2 на стеклянной подложке механически неустойчивы, нами было проведено инвертирование данных полосчатых ФК с помощью фоторезиста ЕТРТА тепллатным методом (по схеме, указанной в методической части). На рис. 114 приведены фотографии оптической микроскопии полосчатых ФК до и после инвертирования с фоторезистом ЕТРТА (рис. 114а и 114б соответственно). Видно, что у них одинаковые количества слоёв и периоды, значит, инвертирование для полосчатых ФК является неразрушительным, т.е. сохраняется качество и структура темплата.

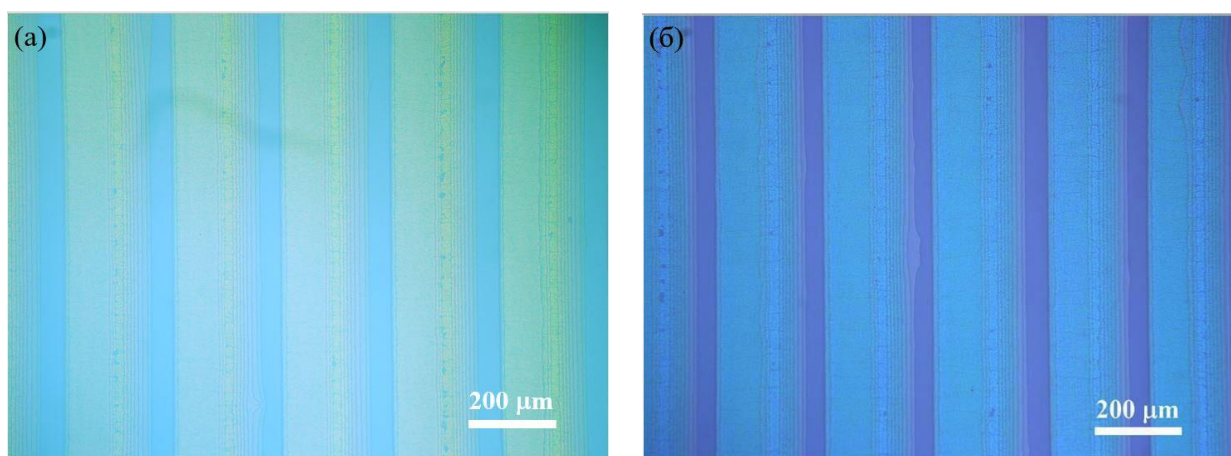


Рис. 114. ФК полосы до и после инвертирования с фоторезистом ЕТРТА (а и б соответственно). Цвет полосы соответствует структурным цветам полосчатого ФК.

Инvertированная полосчатая структура также должна обладать лучшими оптическими свойствами относительно осевших частиц SiO_2 , как это уже было продемонстрировано в случае непрерывных пленок, поскольку показатель преломления ЕТРТА больше, чем показатель преломления SiO_2 . Из наших расчетов показатель преломления ЕТРТА составляет около 1.67 [146], а показатель преломления кремнезема 1.45, т.е. полосчатые ФК из ЕТРТА

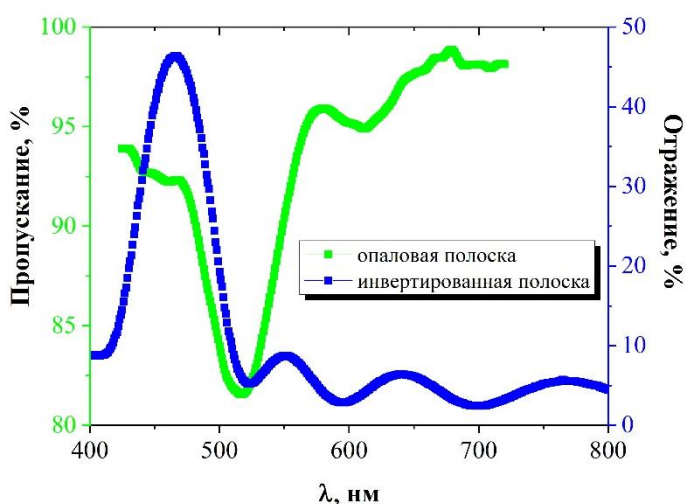


Рис. 115. Спектр пропускания ФК полосок опалового типа (зеленая кривая) и спектр пропускания того же образец после инвертирования с ЕТРТА (синяя кривая).

выглядят более контрастными чем опаловые полосчатые ФК из SiO_2 . Изменение цвета полосок до и после инвертирования (рис. 114) связано с изменением спектрального положения фотонной стоп-зоны до и после инвертирования согласно закону Брэгга-Снелла. С помощью уравнения (4) нетрудно проверить, что эффективный показатель преломления для опаловых фотонных кристаллов на основе SiO_2 равен 1.3475, а эффективный показатель преломления для инвертированного опала из ЕРТА равен 1.2104. Поскольку эффективный показатель преломления опалового ФК из SiO_2 больше, чем эффективный показатель преломления инвертированного ФК, соответственно его спектральное положение фотонной стоп-зоны находится в более длинноволновой области спектра (см. рис. 115).

4.3.3. Двумерные матрицы

Кроме полосчатых ФК также можно получить двумерные матрицы ФК (по схеме, показанной на рис. 44 в методической части). Двумерные матрицы ФК имеют параллельные полоски ФК сразу в двух направлениях (для удобства обозначим X и Y). Оптическая микрофотография одного из полученных сеточных ФК показана на рис. 116.

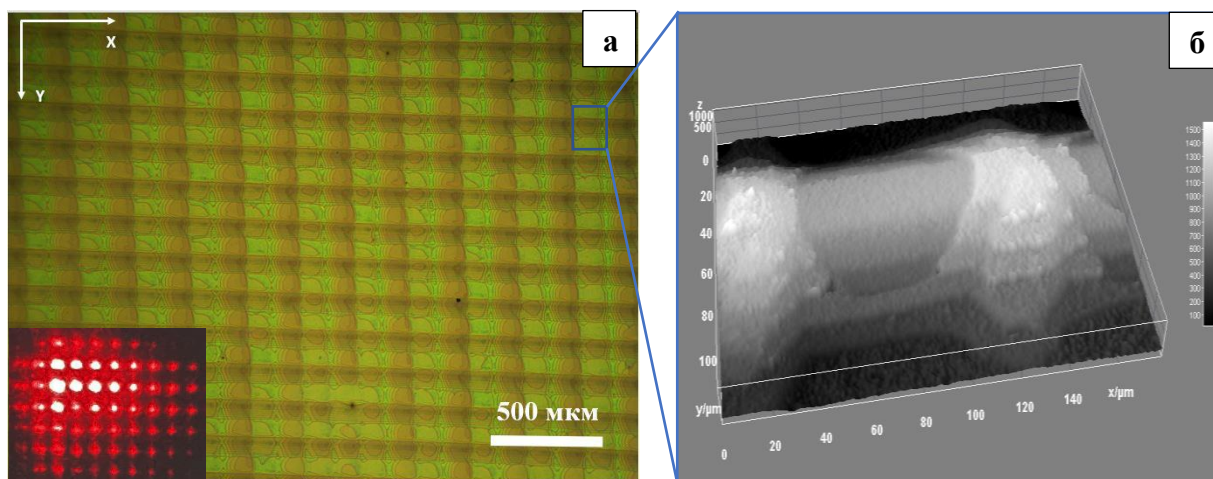


Рис. 116. (а) Двумерные матрицы ФК, полученный из упаковки сферических частиц SiO_2 в направлении X из серии растворов: 1, 37, 1/1 и в направлении Y из: 3, 32, 1/1. На вставке показано картина лазерной дифракции от двумерной матрицы; (б) Лазерно-интерференционная фотография место пересечения двух перпендикулярных полосок.

Двумерные матрицы ФК могут иметь две фотонные стоп-зоны, поскольку осаждение частиц методом прерывистого движения мениска проводится в двух этапах и можно в качестве суспензии использовать две коллоидные растворы с разными диаметрами сферических частиц. Такие ФК могут быть интересными в сенсорных приложениях [68], поскольку имеют два пика отражения и точность определения может быть при этом

увеличена. Если в двух этапах осаждения использовать одни и те же коллоидные растворы (с одинаковыми частицами SiO_2 по размеру), то вместо двух стоп-зон можно получить одну стоп-зону с высоким пиком отражения в месте пересечения двух полосок (X и Y). На рис. 116а показан один из полученных двумерных матриц ФК, где в направлении X полоски были получены из раствора: 1, 37, 1/1 и в направлении Y: 3, 32, 1/1 (см. таблицу 8). Ширина полосок в направлении Y шире почти в два раза чем в направлении X, которая может быть связана с тем, что осаждение в направлении Y было проведено при низкой температуре, приводящая к низкой скорости осаждения. На вставке рис. 116а показано картина лазерной дифракции от сеточного ФК. На рис. 116б показан участок пересечение двух перпендикулярных полосок,

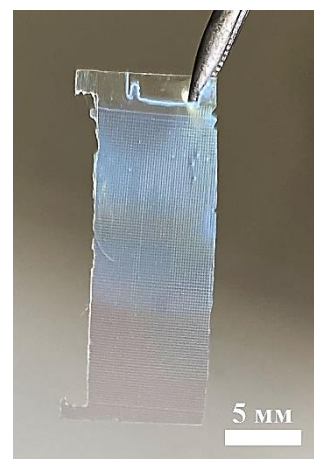


Рис. 117. Фотография инвертированного 2D полосчатого ФК из ЕТРТА

который показывает, что во втором этапе сохраняется прерывность, несмотря на переход движение мениска над осевшими полосками первого этапа. Это видно на картинке лазерно-интерференционного микроскопа (рис. 116б), где темный участок круглой формы — это участок с наименьшей толщиной. Также нами было проведено инвертирование двумерных ФК с помощью фоторезиста ЕТРТА. На рис. 117 показана фотография инвертированного двумерного ФК из ЕТРТА, полученная из образца – темплата, приведенного на рис. 116а. Как можно заметить, пленка слегка отражает сине-голубоватый оттенок, который связан с фотонной стоп-зоной в двумерных полосках. Темплат, из которого был получен инвертированный полосчатый ФК, отражал зеленый цвет (рис. 116а).

4.3.4. Сенсорные свойства микроскопически малых ФК

Сенсорные свойства полученных полосчатых ФК были изучены путём их погружения в разные спирты. Полученные полосчатые инвертированные ФК были применены в качестве микросенсоров для определения показателя преломления жидкостей. Спектры отражения одной из полученных инвертированных полосчатых ФК после скапливание на нее разных жидкостей, состава 20 об. %, этиленгликоль/вода и чистый этанол, приведены на рис. 118а и 118б, соответственно. Положение пика отражения микросенсора в сухом состоянии составляет около 466 нм, а высота пика отражения составляет 46.4 %; в случае пропитки с 20 об. % этиленгликолем ($n = 1.3524$) пик отражения сместился на 535 нм, а интенсивность коэффициента отражения уменьшилась до 6.3%; при пропитке этанолом ($n = 1.3613$) пик отражения сместился на 625 нм, и высота пика уменьшилась до 3 %. Положение максимума пика отражения, согласно закону Брэгга-Снелла, определяется

эффективным показателем преломления материала, что в свою очередь зависит от заполнения их пустот разными жидкостями, и периодом структуры. Поэтому красное смещение в спектре отражения может быть связано либо с увеличением эффективного показателя преломления, либо с расширением фоторезиста при пропитке в соответствующих жидкостях. Уменьшение высота пика отражения связано с уменьшением контрастности ($n_{\text{ETPTA}}/n_{\text{analyte}}$).

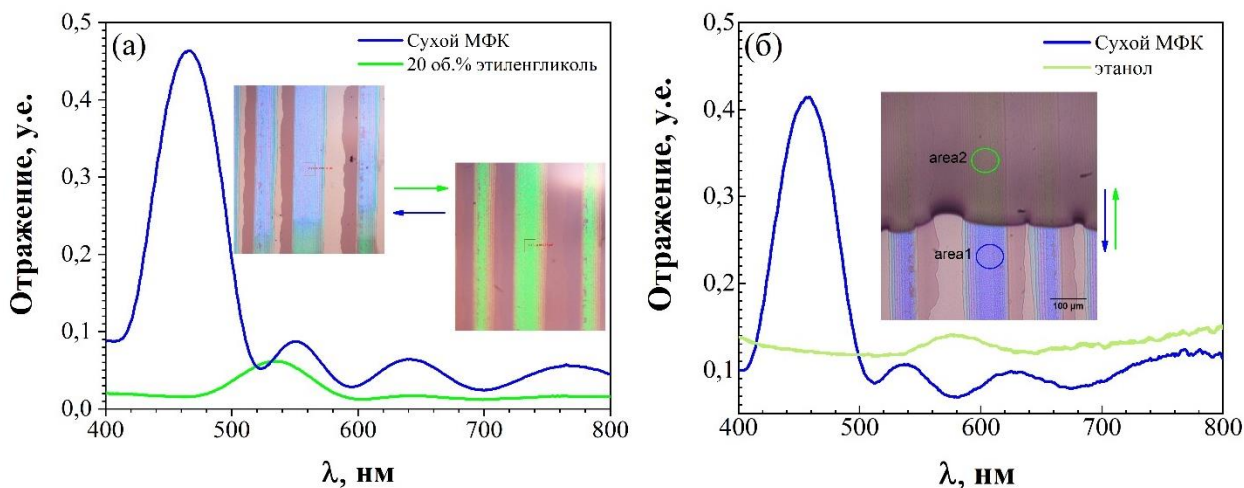


Рис. 118. (а) Локальный спектр отражения инвертированного полосчатого ФК до и после пропитки этиленгликолем и (б) этанолом. На вставках показаны оптические фотографии полосок в процессе пропитки.

Из вставок на рис. 118 можно визуально наблюдать изменение цвета полосок ФК при пропитке жидкостями. Такие визуальные детекторы имеют большой потенциал применений в сенсорике. Эффективный показатель преломления полосчатого ФК при пропитке этанолом и 20 об. % этиленгликолем мало различаются по величине, но большое смещение в спектральном положении стоп-зоны в случае этанола может быть связано с большим расширением ЕТРТА в этаноле по сравнению с 20 об. % этиленгликолем. Такая интерпретация соответствует данным, полученными нами ранее для сплошных инвертированных ФК пленок из ЕТРТА [146]. Полосчатые ФК сенсоры являются более компактными и малорасходными по отношению к непрерывным ФК пленкам, а также имеют сопоставимые значения чувствительности с непрерывными пленками.

Выводы к главе 4.3.

Была успешно проведена миниатюризация фотонно-кристаллических сенсоров. Были получены периодически расположенные микроскопически узкие полоски и двумерные матрицы ФК из плотноупакованных сферических частиц SiO_2 , выполнено их

инвертирование с помощью фоторезиста ЕТРТА. Показано, что каждый микроэлемент инвертированной матрицы может выступать в качестве самостоятельного фотонно-кристаллического сенсора состава жидкостей.

5. Выводы

1. Продемонстрировано, что, используя методы доращивания зародышей SiO_2 , осаждения сферических частиц SiO_2 на вертикальную подложку и инвертирования структур с помощью фоточувствительной смолы ЕТРТА, можно получать фотонно-кристаллические пленки с контролируемым спектральным положением фотонной стоп-зоны, регистрируемой в нормальном к поверхности направлении. В случае пленок со структурой опала положение стоп-зоны варьировалось в пределах от 400 до 700 нм, а в случае инвертированных пленок из ЕТРТА – в пределах от 330 до 620 нм.
2. Разработана методика контроля состава водно-спиртовых смесей (вода-этанол, вода-этиленгликоль и др.) по спектральному положению фотонной стоп-зоны в пропитанных той или иной смесью инвертированных пленках из ЕТРТА. Показано, что в случае смесей вода-этиленгликоль метод имеет чувствительность около 0.4 нм на массовый процент спирта, что достаточно для контроля состава с точностью около 1 масс. %, а при малых концентрациях этанола чувствительность достигает 0.83 нм/масс. %. Во всем интервале концентраций этанола от 0 до 100% длина волны минимума пропускания, связанного со стоп-зоной, меняется монотонно, что дает однозначную взаимосвязь между аналитическим сигналом (длиной волны) и содержанием этанола. Монотонный характер указанной зависимости обусловлен совместным влиянием на положение стоп-зоны коэффициента преломления анализируемой жидкости и расширения инвертированной структуры при пропитке спиртом. Образцы отличаются высокой стабильностью при многократном использовании.
3. Изучено влияние фотонной стоп-зоны на интенсивность КР света на молекулах аналита (метиленового голубого) в пленках со структурой инвертированного опала. Показано, что наибольшая интенсивность КР достигается тогда, когда длина волны света попадает в середину стоп-зоны. Эффект обусловлен замедлением групповой скорости света в области стоп-зоны (эффект медленных фотонов). В инвертированных пленках он приводит к увеличению интенсивности КР более чем в 40 раз.

4. С целью изучения возможностей применения пленочных ФК в качестве подложек для ГКР синтезирован ряд различных по составу и структуре композитных пленочных образцов типа опал-металлические наночастицы (SiO_2/Ag , SiO_2/Au) и инвертированный опал-металлические наночастицы (ЕТРТА/ Au). Наибольшая интенсивность ГКР достигалась тогда, когда длина волны лазера приходилась на середину фотонной стоп-зоны, при этом в инвертированных образцах ЕТРТА/ Au эффект медленных фотонов обуславливал примерно 20-кратное усиление ГКР. Полученные образцы обеспечивали предельную чувствительность к метиленовому голубому в растворе на уровне 10^{-7} М.

5. Показано, что методом прерывистого осаждения коллоидных частиц из спиртовых растворов можно получать микроструктурированные образцы с периодом порядка 100-300 мкм в одном и двух направлениях (одно- и двумерные матрицы). Метод работает при температуре осаждения выше $30\text{ }^\circ\text{C}$; период структур линейно растет с увеличением скорости движения мениска. Данные образцы могут обладать фотонно-кристаллическими свойствами. Показана также возможность инвертирования микроструктурированных образцов с помощью фоточувствительной смолы ЕТРТА, при этом каждый микроэлемент инвертированной матрицы может выступать в качестве самостоятельного фотонно-кристаллического сенсора состава жидкостей.

6. Список литературы

- [1] A. Ozgur, W. Kim, Z. Fan et al, High transconductance-normally-off GaN MODFETs, *Electron. Lett.*, 1995, **31**, 1389-1390
- [2] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, and R. Waser, Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 125341: 1-10
- [3] Sajeev John, Electromagnetic Absorption in a Disordered Medium near a Photon Mobility Edge, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, 2169 – 2172
- [4] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *Physical Review Letters*, 1987, **58**, 2059 – 2062
- [5] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *Physical Review Letters*, 1987, **58**, 2486 – 2489
- [6] V.P. Bykov, Dynamic state of an excited atom situated in a periodic structure, *Soviet Physics - Doklady (USA)*, 1973, **17**, 658 – 661
- [7] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich and Yu.A. Vlasov, *Il Nuovo Cimento*, 1995, **17D**, 1349 – 1354
- [8] Blanco A., Chomski E., Grabtchak S., Ibisate M., John S., Leonard S.W., Lopez C., Meseguer F., Miguez H., Mondia J.P., Ozin G.A., Toader O., van Driel H.M. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometers, *Nature*, 2000, **405**, 437 – 440
- [9] M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield, Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography, *Nature*, 2000, **404**, 53–56
- [10] S. Juodkazis, L. Rosa, S. Bauerdick, L. Peto, R. El-Ganainy, S. John, Sculpturing of photonic crystals by ion beam lithography: towards complete photonic bandgap at visible wavelengths, *Opt. Express*, 2011, **19**, 5802 – 5810
- [11] S. Jeon, V. Malyarchuk, J.O. White, J.A. Rogers, Optically Fabricated Three-Dimensional Nanofluidic Mixers for Microfluidic Systems, *Nano Letters*, 2005, **5**(7), 1351-1356
- [12] S.K. Jeffrey, E. Graugnard, C.J. Summers, TiO₂ Inverse Opals Fabricated Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1010 – 1013
- [13] M. Wu, J. Jin, J. Liu, Z. Deng, Y. Li, O. Deparis and B.-L. Su, High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 15491 – 15500
- [14] H. Choi, A.C. Sofranko, D.D. Dionysiou, Nanocrystalline TiO₂ Photocatalytic Membranes with a Hierarchical Mesoporous Multilayer Structure: Synthesis, Characterization, and Multifunction, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 1067–1074
- [15] Volmer F, Braun D, Libchaber A, Khoshsima M, Teraoka I and Arnold S, Protein detection by optical shift of a resonant microcavity, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 4057-4059

- [16] White I.M., Hanumegowda N.M., and Fan X, Subfemtomole detection of small molecules with microsphere sensors, *Opt. Lett.*, 2005, **30**, 3189-3191
- [17] Knight J.C., Cheung G, Jacques F, and Birks T.A., Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper, *Opt. Lett.*, 1997, **22**, 1129-1131
- [18] Stober W, Fink A and Bohn E, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid. Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69
- [19] Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C. and Sanders J.V., Origin of Precious Opal, *Nature*, 1966, **209**, 13-16
- [20] V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko and G.A. Emelchenko, Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 275718
- [21] J.K. Bailey and M.L. Meckartney, Formation of colloidal silica particles from alkoxides, *Colloids Surf.*, 1992, **63**, 151-161
- [22] J. Shao, Y. Zhang, G. Fu, L. Zhou, Q. Fan, Preparation of monodispersed polystyrene microspheres and self-assembly of photonic crystals for structural colors on polyester fabrics, *The Journal of The Textile Institute*, 2014, **105** (9), 938–943
- [23] Y. Yamada, T. Sakamoto, S.C. Gu, M. Konno, Soap-free synthesis for producing highly monodisperse, micrometer-sized polystyrene particles up to 6 μm , *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **281**, 249–252
- [24] J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill, Studies on the preparation and characterization of monodisperse polystyrene latices, *Coll. Polym. Sci.*, 1974, **252**, 464 – 471
- [25] C.E. Reese and S.A. Asher, Emulsifier-Free emulsion polymerization produces highly charged, monodisperse particles for near infrared photonic crystals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **248**, 41– 46
- [26] J.W. Kim, Y.G. Joe and K.D. Suh, Poly (methyl methacrylate) hollow particles by water-in-oil-in-water emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, 1999, **277**, 252 – 256
- [27] C.W. Chen and C.Y. Chen, Preparation of monodisperse polystyrene microspheres: effect of reaction parameters on particle formation, and optical performances of its diffusive agent application, *Colloid Polym. Sci.*, 2009, **287**, 1377 – 1389
- [28] S.E. Shim, K. Kim, S. Oh and S. Choe, Preparation of ultra-fine poly (methyl methacrylate) microspheres in methanol-enriched aqueous medium, *Macromol. Res.*, 2004, **12**, 240 – 245
- [29] H. Cong, Advanced in Nanoscience and Technology, *Trans Tech Publications*, Zurich, 2012
- [30] S. Tanaka, D. Nogami, N. Tsuda and Y. Miyake, Synthesis of highly-monodisperse spherical titania particles with diameters in the submicron range, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **334**, 188 – 194
- [31] E.W. Seelig, B. Tang, A. Yamilov, H. Cao and R.P. Chang, Self-Assembled 3D Photonic Crystals from ZnO Colloidal Spheres, *Mater. Chem. and Phys.*, 2003, **80**, 257 – 263

- [32] L.M. Wang, S. He, Z.M. Cui and L. Guo, One-step synthesis of monodisperse palladium nanosphere and their catalytic activity for Suzuki coupling reactions, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1574 – 1578
- [33] U. Jeong, J.B. Joo and Y. Kim, Au nanoparticle-embedded SiO₂-Au@SiO₂ catalysts with improved catalytic activity, enhanced stability to metal sintering and excellent recyclability, *RSC Advances*, 2015, **5**, 55608 – 55618
- [34] K. Wang, Y. Wang, Ch. Wang, X. Jia, J. Li, R. Xiao and Sh. Wang, Facile synthesis of high-performance SiO₂@Au core-shell nanoparticles with high SERS activity, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 30825 – 30831
- [35] J.L. West, N.J. Halas, Engineered nanomaterials for biophotonics applications: improving sensing, imaging, and therapeutics, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 2003, **5**, 285 – 292
- [36] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N.J. Halas, J. West, R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.*, 2004, **3**, 33 – 40
- [37] J.B. Jackson, N.J. Halas, Silver Nanoshells: Variations in Morphologies and Optical Properties, *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**, 2743 – 2746
- [38] S.-W. Kim, M. Kim, W.Y. Lee, T.J. Hyeon, Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions, *Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 7642 – 7643
- [39] V. Salgueirino-Maceira, M. Spasova, M. Farle, Water-Stable, Magnetic Silica-Cobalt/Cobalt Oxide-Silica Multishell Submicrometer Spheres, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1036 – 1040
- [40] R.D. Averitt, D. Sarkar, N.J. Halas, Plasmon Resonance Shifts of Au-Coated Au₂S Nanoshells: Insight into Multicomponent Nanoparticle Growth, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 4217 – 4220
- [41] C. Loo, A. Lowery, N.J. Halas, J. West, R. Drezek, Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 709 – 711
- [42] L. Yang, Zh. Yan, L. Yang, J. Yang, M. Jin, X. Xing, G. Zhou, and L. Shui, Photothermal conversion of SiO₂@Au nanoparticles mediated by surface morphology of gold cluster layer, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 33119 – 33128
- [43] J. C.Y. Kah, N. Phonthammachai, R.C. Y. Wan, J. Song, T. White, S. Mhaisalkar, I. Ahmad, C. Sheppard and M. Olivo, Synthesis of gold nanoshells based on the deposition precipitation process, *Gold Bull.*, 2008, **41**, 23 – 36
- [44] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 693 – 713
- [45] O.D. Velev and A.M. Lenhoff, Colloidal crystals as templates for porous materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2000, **5**, 56 – 63
- [46] (a) N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Two-dimensional crystallization, *Nature*, 1993, **361**, 26

- [47] A.S. Dimitrov, K. Nagayama, Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces, *Langmuir* 1996, **12**, 1303 – 1311
- [48] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2132 – 2140
- [49] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 1997, **389**, 827 – 829
- [50] L.K. Teh, N.K. Tan, C.C. Wong, S. Li. Growth imperfections in three-dimensional colloidal self-assembly, *Appl. Phys. A*, 2005, **81**, 1399–1404
- [51] Eiki Adachi, Antony S. Dimitrov, and Kuniaki Nagayama, Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation, *Langmuir*, 1995, **11**, 1057 – 1060
- [52] Antony S. Dimitrov and Kuniaki Nagayama, Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces, *Langmuir*, 1996, **12**, 1303-1311
- [53] S. Watanabe, K. Inukai, Sh. Mizuta, Minoru T. Miyahara, Mechanism for stripe pattern formation on hydrophilic surfaces by using convective self-assembly, *Langmuir*, 2009, **25** (13), 7287–7295
- [54] G. Lozano and H. Miguez, Growth Dynamics of Self-Assembled Colloidal Crystal Thin Films, *Langmuir* 2007, **23**, 9933-9938
- [55] R.G. Schimmin, A.J. DiMauro, P.V. Braun, Slow vertical deposition of colloidal crystals: a Langmuir-Blodgett process? *Langmuir*, 2006, **22**, 6507 – 6513
- [56] A.P. Quist, S. Oscarsson, Micropatterned Surfaces: Techniques and Applications in Cell Biology, *Expert Opin. Drug Discovery*, 2010, **5**, 569–581
- [57] Y. Lee, S. Park, S.W. Han, T.G. Lim, W.G. Koh, Preparation of Photolithographically Patterned Inverse Opal Hydrogel Microstructures and Its Application to Protein Patterning, *Biosens. & Bioelectron.*, 2012, **35**, 243–250
- [58] Y. Pei, T.G. Molley, K.A. Kilian, Enzyme Responsive Inverse Opal Hydrogels, *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, **41**, 1900555: 1 – 6
- [59] B. Yu, H. Cong, Z. Yang, S. Yang, Y. Wang, F. Zhai, Y. Wang, Preparation of Humidity-Sensitive Poly (Ethylene Glycol) Inverse Opal Micropatterns Using Colloidal Lithography, *Materials*, 2017, **10**, 1035: 1 – 11
- [60] Y. Maeda, R. Yoshida, Fabrication of Micropatterned Thermosensitive Gel with Highly-Ordered Honeycomb Surface and Inverse Opal Structure, *Biomed. Microdevices*, 2009, **11**, 809–815
- [61] A. Singh, S.K. Kulkarni, M.C. Khan, Patterning of SiO₂ Nanoparticle–Pmma Polymer Composite Microstructures Based on Soft Lithographic Techniques, *Microelectron. Eng.*, 2011, **88**, 939 – 944
- [62] J. Yao, X. Yan, G. Lu, K. Zhang, X. Chen, L. Jiang, B. Yang, Patterning Colloidal Crystals by Lift-up Soft Lithography, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 81 – 84

- [63] M. Bukenya, J.H. Lee, S. Kalidindi, M. DeCortin, L. Tice, P.J. Yoo, and H. Yi, A Robust Fabrication Technique for Hydrogel Films Containing Micropatterned Opal Structures via Micromolding and an Integrated Evaporative Deposition-Photopolymerization Approach, *Langmuir*, 2021, **37**, **4**, 1456–1464.
- [64] X. Huang, N. Ivanova, A. Strzelec and N.S. Zacharia, Assembly of large area crack free clay porous films, *RSC Advances*, 2018, **8**, 1001 – 1004
- [65] A. Stein, Sphere templating methods for periodic porous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**, 227-239
- [66] K. Busch, S. John, Photonic band gap formation in certain self-organizing systems, *Physical Review E*, 1998, **58**, 3896 – 3908
- [67] Zh. Cai, J. Teng, Zh. Xiong, Y. Li, Q. Li, X. Lu, and X.S. Zhao, Fabrication of TiO₂ Binary Inverse Opals without Overlayers via the Sandwich-Vacuum Infiltration of Precursor, *Langmuir*, 2011, **27**, 5157 – 5164
- [68] E. Eftekhari, P. Broisson, N. Aravindakshan, Zh. Wu, I.S. Cole, X. Li, D. Zhao and Q. Li, Sandwich-structured TiO₂ inverse opal circulates slow photons for tremendous improvement in solar energy conversion efficiency, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 12803 – 12810
- [69] Y.-L. Ko, H.-P. Tsai, K.-Y. Lin, Y.-Ch. Chen, H. Yang, Reusable microporous photonic crystal-based ethanol vapor detectors by doctor blade coating, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **487**, 360 – 369
- [70] Ch.-H. Liao, P.-S. Hung, Y. Cheng, P.-W. Wu, Combination of microspheres and sol-gel electrophoresis for the formation of large-area ordered macroporous SiO₂, *Electrochemistry Communications*, 2017, **85**, 6 – 10
- [71] Z. Cai, Y. Yan, L. Liu, Sh. Lina and X. Hu, Controllable fabrication of metallic photonic crystals for ultra-sensitive SERS and photodetectors, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 55851 – 55858
- [72] J.E. Wijnhoven, S.J.M. Zevenhuizen, M.A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, W.L. Vos, Electrochemical assembly of ordered macropores in gold, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 888 – 890
- [73] D.A. Mazurenko, R. Kerst, J.I. Dijkhuis, A.V. Akimov, V.G. Golubev, A.A. Kaplyanskii, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, Sub picosecond shifting of the photonic band gap in a three-dimensional photonic crystal, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 041114: 1 – 4
- [74] S.-L. Kuai, G. Bader, P.V. Ashrit, Tunable electrochromic photonic crystals, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 221110: 1 – 3
- [75] Liu Yisen, Chang Yi, Ling Zhiyuan, Hu Xing, Li Yi, Structural coloring of aluminum, *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 1336 – 1339
- [76] J.H. Holtz, S.A. Asher, Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, *Nature*, 1997, **389**, 829 – 832
- [77] K. Lee, S.A. Asher, Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength, *Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9534 – 9537

- [78] Y. Nishijima, K. Ueno, S. Juodkazis, Inverse silica opal photonic crystals for optical sensing applications, *Optics Express*, 2007, **15**, 12979 – 12988
- [79] C.Y. Kuo, S.Y. Lu, S.F. Chen, Stop band shift based chemical sensing with three-dimensional opal and inverse opal structures, *Sensors and Actuators B*, 2007, 124, 452 – 458
- [80] S. Kim, H.S. Gu, Y.G. Koh, H. Lee and W. Lee, Colorimetric humidity sensor using inverse opal photonic gel in hydrophilic ionic liquid, *Sensors*, 2018, 18, 1357: 1 – 9
- [81] Zh. Cai, A. Sasmal, X. Liu, and S.A. Asher, Responsive Photonic Crystal Carbohydrate Hydrogel Sensor Materials for Selective and Sensitive Lectin Protein Detection, *ACS Sensors*, 2017, **2**, 1474 – 1481
- [82] V.L. Alexeev, S. Das, D.N. Finegold, S.A. Asher, Photonic Crystal Glucose-Sensing Material for Noninvasive Monitoring of Glucose in Tear Fluid, *Clinical Chemistry*, 2004, **50**, 2353 – 2360
- [83] C. Liu, Ch. Yao, Y. Zhu, J. Ren, L. Ge, Dually responsive one-dimensional photonic crystals with reversible color changes, *Sensors and Actuators B*, 2015, **220**, 227 – 232
- [84] Q. Zhong, H. Xu, H. Ding, L. Bai, Zh. Mu, Zh. Xie, Y. Zhao, Zh. Gu, Preparation of conducting polymer inverse opals and its application as ammonia sensor, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, **433**, 59 – 63
- [85] D. Kim, B. Yoo, A novel electropolymerization method for Ppy nanowire based NH₃ gas sensor with low contact resistance, *Sens. Actuators B*, 2011, **160**, 1168 – 1173
- [86] H. Qin, A. Kulkarni, H. Zhang, H. Kim, D. Jiang, T. Kim, Polypyrrole thin film fiber optic chemical sensor for detection of VOCs, *Sens. Actuators B*, 2011, **158**, 223 – 228
- [87] Z.-Z. Gu, S. Kubo, W. Qian, Y. Einaga, D.A. Tryk, A. Fujishima, O. Sato, Varying the optical stop band of a three-dimensional photonic crystal by refractive index control, *Langmuir*, 2001, **17**, 6751 – 6753
- [88] E. Guillermain, P. Fauchet, Multi-channel biodetection via resonant microcavities coupled to a photonic crystal waveguide, *Proc SPIE*, 2009, **7167**, (71670D): 1 – 11
- [89] D. Dorfner, T. Zabel, T. Hurlimann, N. Hauke, L. Frandsen, U. Rant, G. Abstreiter, J. Finley, Photonic crystal nanostructures for optical biosensing applications, *Biosens. Bioelectron*, 2009, **24**, 3688 – 3692
- [90] C. Kang, C. Phare, Y. Vlasov, S. Assefa, S. Weiss, Photonic crystal slab sensor with enhanced surface area, *Opt. Exp.*, 2010, **18**, 27930 – 27937
- [91] T. Sünner, T. Stichel, S.H. Kwon, T.W. Schlereth, S. Hofling, M. Kamp, A. Forchel, Photonic crystal cavity-based gas sensor, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 261112: 1 – 3
- [92] J. Jagerska, H. Zhang, Z. Diao, N.Le. Thomas, R. Houdre, Refractive index sensing with an air-slot photonic crystal nanocavity, *Opt. Lett.*, 2010, **35**, 2523 – 2525
- [93] Y. Liu, H.W.M. Salemink, Sensitive all-optical channel-drop sensor in photonic crystals, *Journal. Light. Tech.*, 2015, **33**, 3672 - 3678

- [94] H.S. Dutta, A. Kumar, G.S. Pal, Analysis of dispersion diagram for high performance refractive index sensor based on photonic crystal waveguides, *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, 2017, **23**, 21 -
- [95] Y. Nishijima, K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, T. Tanimura, and K. Maeda. Inverse silica opal photonic crystals for optical sensing applications, *Optics Express*, 2007, **15**, 12979 – 12988
- [96] E. Chow, L. Mirkarimi, M. Sigalas, and G. Girolami, Ultracompact biochemical sensor built with two-dimensional photonic crystal microcavity, *Opt. Lett.*, 2004, **29**, 1093 – 1095
- [97] P. Yan, G.-T. Fei, H. Li, G. Shang, B. Wu, L. Zhang, Alumina Photonic Crystals with Defect Modes for Sensor Application, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2014, **27**, 121 – 124
- [98] J. Lee, K. Bae, G. Kang, M. Choi, S. Baek, D. Yoo, et al., Graded-lattice AAO photonic crystal heterostructure for high Q refractive index sensing, *RSC Advances*, 2015, **5** (88), 71770
- [99] F. Wang, Z. Zhu, M. Xue, et al., Cellulose photonic crystal film sensor for alcohols, *Sensors and Actuators B*, 2015, **220**, 222 – 226
- [100] D. Kou, Sh. Zhang, J.L. Lutkenhaus, L. Wang, B. Tang, W. Ma, Porous organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals for rapid visual detection of organic solvents, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 2704 – 2711
- [101] D. Shi, X. Zhang, Zh. Yang, Sh. Liu, and M. Chena, Fabrication of PAM/PMAA inverse opal photonic crystal hydrogels by “sandwich” method and their pH and solvent responses, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 85885 – 85890
- [102] Z. Cai, J. Teng, Z. Xiong, Y. Li, Q. Li, X. Lu and X.S. Zhao, Fabrication of TiO₂ Binary Inverse Opals without Overlayers via the Sandwich-Vacuum Infiltration of Precursor, *Langmuir*, 2011, **27**, 5157 – 5164
- [103] J.Y. Wang, Y. Cao, Y. Feng, F. Yin and J.P. Gao, Multiresponsive Inverse-Opal Hydrogels, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3865 – 3871
- [104] Z.K. Yang, D.J. Shi, X.D. Zhang, H.H. Liu, M.Q. Chen and S.R. Liu, Co-deposition motif for constructing inverse opal photonic crystals with pH sensing, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 69263 – 69267
- [105] C. Fenzl, T. Hirsch, O. Wolfbeis, Photonic Crystal Based Sensor for Organic Solvents and for Solvent-Water Mixtures, *Sensors*, 2012, **12**, 16954 – 16963
- [106] S.Y. Choi, M. Mamak, G. Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, Mesoporous Bragg Stack Color Tunable Sensors, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2456 – 2461
- [107] I.B. Burgess, L. Mishchenko, B.D. Hatton, M. Kolle, M. Loncar, J. Aizenberg, Encoding Complex Wettability Patterns in Chemically Functionalized 3D Photonic Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12430 – 12432
- [108] I.B. Burgess, N. Koay, K.P. Raymond, M. Kolle, M. Loncar, J. Aizenberg, Wetting in Color: Colorimetric Differentiation of Organic Liquids with High Selectivity, *ACS Nano*, 2012, **6**, 1427 – 1437

- [109] Y. Yu, S. Brandt, N.J. Nicolas, and J. Aizenberg, Colorimetric Ethanol Indicator Based on Instantaneous, Localized Wetting of a Photonic Crystal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 1924 – 1929
- [110] T.A. Singleton, I.B. Burgess, B.A. Nerger, A. Goulet-Hanssens, N. Koay, C.J. Barrett, J. Aizenberg, Photo-Tuning of Highly Selective Wetting in Inverse Opals, *Soft Matter*, 2014, **10**, 1325 – 1328
- [111] Z. Wang, X. Liu, Y. Wu, B. Liu, Z. Wang, J. Zhang, K. Liu, B. Yang, Ultrathin Stimuli-Responsive Polymer Film-Based Optical Sensor for Fast and Visual Detection of Hazardous Organic Solvents, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 10861 – 10869
- [112] P. Wu, J. Guo, K. Jiang, J. Wang, L. Jiang, Direct Water Writing/Electroerasing Pattern on PEDOT Inverse Opals, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1808473: 1 – 9
- [113] K. Zhong, J. Li, L. Liu, S. Cleuvenbergen, K. Song, K. Clays, Instantaneous, Simple, and Reversible Revealing of Invisible Patterns Encrypted in Robust Hollow Sphere Colloidal Photonic Crystals, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1707246: 1 – 8
- [114] J. Liu, H. Zhao, M. Wu, B. Van der Schueren, Y. Li, O. Deparis, J. Ye, G.A. Ozin, T. Hasan, and B.-L. Su, Slow Photons for Photocatalysis and Photovoltaics, *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1605349: 1 – 21
- [115] J.F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L.S. Froufe-Perez, A. Blanco and C. Lopez, Self-Assembled Photonic Structures, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 30 – 69
- [116] K. R. Phillips, G. T. England, S. Sunny, E. Shirman, T. Shirman, N. Vogel and J. Aizenberg, A colloidoscope of colloid-based porous materials and their uses, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 281–322
- [117] M. Wu, J. Jin, J. Liu, Zh. Deng, Y. Li, O. Deparis and B.-L. Su, High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 15491 – 15500
- [118] N. Hoffmann, Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1052 – 1103
- [119] J. I. L. Chen, G. Von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev and G. A. Ozin, Amplified Photochemistry with Slow Photons, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1915 – 1919
- [120] Y. L. Lee, Y. S. Lo, Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe, *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**, 604 – 609
- [121]. T. Suezaki, P. G. O'Brien, J. I. Chen, E. Loso, N. P. Kherani, G. A. Ozin, Tailoring the Electrical Properties of Inverse Silicon Opals - A Step Towards Optically Amplified Silicon Solar Cells, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 559 – 563
- [122] S. Hore, P. Nitz, C. Vetter, C. Prah, M. Niggemann, R. Kern, Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO₂ – enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2005, **15**, 2011 – 2013

- [123] S. Guldin, S. Huttner, M. Kolle, M. E. Welland, P. Muller-Buschbaum, R. H. Friend, U. Steiner, N. Tetreault, Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Three-Dimensional Photonic Crystal, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2303 – 2309
- [124] E. Eftekhari, I. S. Coleb and Q. Li, The effect of fluorophore incorporation on fluorescence enhancement in colloidal photonic crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 1743 – 1749
- [125] H. Li, J. Wang, H. Lin, L. Xu, W. Xu, R. Wang, Y. Song and D. Zhu, Amplification of Fluorescent Contrast by Photonic Crystals in Optical Storage, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1237 – 1241
- [126] V.V. Pavlov, P.A. Usachev, R.V. Pisarev, D.A. Kurdyukov, S.F. Kaplan, A.V. Kimel, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, Enhancement of optical and magneto-optical effects in three-dimensional opal/Fe₃O₄ magnetic photonic crystals, *Applied Physics Letters*, 2008, **93**, 072502: 1 – 3
- [127] K. Zvezdin and V. A. Kotov, Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials, **IOP, Bristol**, 1997 (Print book)
- [128] M. Li, X. Lai, C. Li, Y. Song, Recent advantages of colloidal photonic crystals and their applications for luminescence enhancement, *Materials Today Nano*, 2019, **6**, 100039: 1 – 15
- [129] Xiaodi Shi, Mingzhu Li, Changqing Ye, Weizhi Shen, Yongqiang Wen, et al., Photonic crystal boosted chemiluminescence reaction, *Laser Photonics Rev.*, 2013, **7**, 39 – 43
- [130] B. Ankudze, A. Philip, T. T. Pakkanen, A. Matikainen and P. Vahima, Highly active surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates based on gold nanoparticles infiltrated into SiO₂ inverse opals, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **387**, 595 – 602
- [131] L. A. Romero-Cruz, A. Santos-Gomez, M. A. Palomino-Ovando, O. Hernandez-Cristobal, E. Sanchez-Mora, A. L. Gonzalez and M. Toledo-Solano, Surface enhanced Raman scattering due to interstitial gold nanoparticles into SiO₂ spheres array, *Superlattices Microstruct.*, 2018, **123**, 71 – 80
- [132] L. He, J. Huang, T. Xu, L. Chen, K. Zhang, S. Han, Y. He and S.T. Lee, Silver nanosheet-coated inverse opal film as a highly active and uniform SERS substrate, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 1370 – 1374
- [133] J. Zhao, J. Lin, X. Li, G. Zhao and W. Zhang, Silver nanoparticles deposited inverse opal film as a highly active and uniform SERS substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **347**, 514 – 519
- [134] D. Qi, L. Lu, L. Wang, and J. Zhang, Improved SERS Sensitivity on Plasmon-Free TiO₂ Photonic Microarray by Enhancing Light-Matter Coupling, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9886 – 9889
- [135] O. Rahn, M. Maier, and W. Kaiser, Stimulated raman, librational, and brillouin scattering in water, *Opt. Comm.*, 1969, **1**, 109 – 110
- [136] V. S. Gorelik, Optics of globular photonic crystals, *Las. Phys.*, 2008, **18**, 1479 – 1500
- [137] K. I. Zaytsev, G.M. Katyba, E.V. Yakovlev, V. S. Gorelik, and S.O. Yurchenko, Band-gap nonlinear optical generation: The structure of internal optical field and the structural light focusing, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 213505: 1 – 9

- [138] В.С. Горелик, Оптика глобулярных фотонных кристаллов, *Квантовая электроника*, 2007, **37**, 409 – 432
- [139] В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, М. В. Тареева, Н.В. Чернега, Спектральные характеристики излучения кристаллов искусственного опала при эффекте фотонного пламени, *Письма в ЖЭТФ*, 2006, **84**, 575 – 578
- [140] Я. Альмохамед, Р. Бариль, А.И. Водчиц, Ю.П. Войнов, В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, В.А. Орлович, Н.В. Чернега, Понижение порога вынужденного комбинационного рассеяния света в комбинационно-активных средах, введенных в поры глобулярного фотонного кристалла, *Письма в ЖЭТФ*, 2015, **101**, вып. 6, 399 – 404
- [141] G. Chen, K. Zhang, B. Luo, W. Hong, J. Chen, X. Chen, Plasmonic-3D photonic crystals microchip for surface enhanced Raman Spectroscopy, *Biosensors and Bioelectronics*, 143 (2019) 111596: 1 – 7
- [142] J. Bi, G. Fan, S. Wu, X. Su, H. Xia and S.-F. Zhang, Fabrication of Poly(styrene-co-maleic anhydride)@Ag Spheres with High Surface Charge Intensity and their Self Assembly into Photonic Crystal Films, *Chemistry Open*, 2017, **6**, 637 – 641
- [143] X.-G. Wang, J. Wang, Z.-J. Jiang, D.-W. Tao, X.-Q. Zhang, Ch.-W. Wang, Silver loaded anodic aluminum oxide dual-bandgap heterostructure photonic crystals and their application for surface enhanced Raman scattering, *Applied Surface Science*, 2021, **544**, 148881: 1 – 9
- [144] Y. Li, J. Li, T. Wang, Zh. Zhang, Y. Bai, Ch. Hao, Ch. Feng, Y. Ma, R. Sun, Facile fabrication of superhydrophobic hybrid nanotip and nanopore arrays as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **443**, 138 – 144
- [145] С.О. Климонский, Т. Бахия, А.В. Кнотько, А.В. Лукашин, Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO₂ и пленок коллоидных кристаллов на их основе, *Доклады АН*, 2014, **457**, № 1, 50 – 52
- [146] M.S. Ashurov, T. Bakhia, B.M. Saidzhonov, S.O. Klimonsky, Preparation of inverse photonic crystals by ETPTA photopolymerization method and their optical properties, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, **1461**, 012009: 1 – 4
- [147] M. Ashurov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, Photonic crystal enhancement of Raman Scattering, *Phys. Chem. Chem Phys*, 2020, **22**, 9630 – 9636
- [148] J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55 – 75
- [149] S. Klimonsky, A. Baranchikov, V.N. Lad, E. Eremina, A. Garshev, A. Kuznetsov, F. Jalolov, P. Demidovich, Photonic and plasmonic effects in inverse opal films with Au nanoparticles, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2021, **43**, 100899: 1 – 7
- [150] N. Phonthammachai, C.Y. Kah, G. Jun, J.R. Sheppard, M.C. Olivo, S.G. Mhaisalkar, and T.J. White, Synthesis of Contiguous Silica-Gold Core-Shell Structures: Critical Parameters and Processes, *Langmuir*, 2008, **24**, 5109 – 5112

- [151] М.С. Ашуров, Фотонно-плазмонные пленки на основе композитных микросфер SiO₂/Au, XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «[Ломоносов-2021](#)»
- [152] M.S. Ashurov, E.A. Eremina, B.A. Abdusatorov, S.O. Klimonsky, Synthesis of SiO₂@Ag core-shell photonic crystals for SERS application, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, **1410**, 012165: 1 – 5
- [153] V.S. Gorelik, L.S. Lepnev, and A.O. Litvinova, Conversion of short-wavelength electromagnetic radiation in SiO₂ opal photonic crystals, *Inorg. Mater.*, 2014, **50**, 1003 – 1006
- [154] Zhang H, Duan RG, Li F, Tang Q, Li WC, Microscopy evidence of the face-centered cubic arrangement of monodisperse polystyrene nanospheres, *Mater Design*, 2007, 28, 1045–1049
- [155] Ozin G.A, Arsenault A.C, P-Ink and Elast-Ink from lab to market, *Mater. Today*, 2008, 11, 44-51
- [156] Waterhouse GIN, Waterland MR, Opal and inverse opal photonic crystals: fabrication and characterization, *Polyhedron*, 2007, 26, 356–368
- [157] Kurt P, Banerjee D, Cohen R, Structural color via layer by-layer deposition: layered nanoparticle arrays with near-UV and visible reflectivity bands, *J Mater Chem*, 2009, 19, 8920–8927
- [158] Т. Бахия, А.Е. Баранчиков, В.С. Горелик, С.О. Климонский, Локальная оптическая спектроскопия пленок фотонных кристаллов опалового типа, *Кристаллография*, 2017, **62**, 815 – 818
- [159] Ozaki M., Shimoda Y., Kasano M., Yoshino K, Electric field tuning of the stop band in a liquid-crystal-infiltrated polymer inverse opal, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 514–518
- [160] S. E. Kushnir and K. S. Napolskii, Thickness dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina, *Materials & Design*, 2018, **144**, 140–150.
- [161] Matin Ashurov, Vladimir Gorelik, Kirill Napolskii, and Sergey Klimonsky, Anodic Alumina Photonic Crystals as Refractive Index Sensors for Controlling the Composition of Liquid Mixtures, *Photonic Sensors*, 2020, **10**, 147-154
- [162] V. S. Gorelik, S. O. Klimonsky, V. V. Filatov, and K. S. Napolskii, Optical properties of one-dimensional photonic crystals based on porous films of anodic aluminum oxide, *Optics and Spectroscopy*, 2016, **120**, 534–539.
- [163] CRC handbook of chemistry and physics: Section 8: Analytical Chemistry, 84th ed., D.R. Lide (Editor). Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2004: 62–65.
- [164] R.J. Jimenez Rioboo, M. Philipp, M.A. Ramos, and J.K. Kruger, Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions, *Eur. Phys. J.*, 2009, **30**, 19 – 26
- [165] D. L. Guo, L. X. Fan, F. H. Wang, S. Y. Huang, and X. W. Zou, Porous anodic aluminum oxide Bragg stacks as chemical sensors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112** (46), 17952–17956.
- [166] P. Yan, G. T. Fei, G. L. Shang, B. Wu, and L. D. Zhang, Fabrication of one-dimensional

- alumina photonic crystals with a narrow band gap and their application to high-sensitivity sensors, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1** (8), 1659–1664.
- [167] T. Kumeria, M. M. Rahman, A. Santos, J. Ferre-Borrull, L. F. Marsal, and D. Losik, Structural and optical nanoengineering of nanoporous anodic alumina rugate filters for real-time and label-free biosensing applications, *Analytical Chemistry*, 2014, **86**, 1837–1844.
- [168] C. S. Law, S. Y. Lim, and A. Santos, On the precise tuning of optical filtering features in nanoporous anodic alumina distributed Bragg reflectors, *Scientific Reports*, 2018, **8**, 4642.
- [169] T. Yanagishita and H. Masuda, Facile preparation of porous alumina through-hole masks for sputtering by two-layer anodization, *AIP Advances*, 2016, **6**, 085108.
- [170] D. Mattia and H. Leese, Controlled hydrothermal pore reduction in anodic alumina membranes, *Nanoscale*, 2014, **22**, 13952–13957.
- [171] D. I. Petukhov, D. A. Buldakov, A. A. Tishkin, A. V. Lukashin, and A. A. Eliseev, Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, **8**, 561–570.
- [172] A. P. Leontiev, O. A. Brylev, and K. S. Napolskii, Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction, *Electrochimica Acta*, 2015, **155**, 466–473
- [173] М.С. Ашуров, С.А. Икрами, С.О. Климонский, Фотонно-кристаллические сенсоры состава жидкостей на основе пленок со структурой инвертированного опала, *Материаловедение*, 2020, **10**, 17-23
- [174] Краткий справочник физико-химических величин // Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. // Москва: ТИД «АРИС». 2010. 237
- [175] Z. Pan, J. Ma, J. Yan, et al. Response of inverse-opal hydrogels to alcohols, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2018-2025
- [176] J.L. Li, T.S. Zheng, A comparison of chemical sensors based on the different ordered inverse opal films, *Sensors and Actuators B.*, 2008, **131**, 190–195
- [177] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, Photonic crystal-based fluid sensors: toward practical application, *Physica Status Solidi A*, 2015, **212**, 1266–1272
- [178] M. Feng, Y. Liu, Y. Li, X. Xie and J. Zhou, Light propagation in a resonantly absorbing waveguide array, *Opt. Express*, 2011, **19**, 7222 – 7229
- [179] Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and charts. 3-rd ed. Middlesex. UK, 2001.
- [180] G. N. Xiao and S. Q. Man, Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **447**, 305-309.
- [181] D. Sajan, I. H. Joe and V. S. Jayakumar, NIR-FT Raman, FT-IR and surface-enhanced Raman scattering spectra of organic nonlinear optic material: p-hydroxy acetophenone, *J. Raman Spectrosc.*, 2006, **37**, 508-519.
- [182] A. Imhof, W. L. Vos, R. Sprik and A. Lagendijk, Large Dispersive Effects near the Band Edges of Photonic Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 2942.

- [183] V. N. Astratov, A. M. Adawi, S. Fricker, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker and P. N. Pusey, Interplay of order and disorder in the optical properties of opal photonic crystals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 165215.
- [184] A. F. Koenderink, A. Lagendijk and W. L. Vos, Optical extinction due to intrinsic structural variations of photonic crystals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 15310.
- [185] D. Rout and R. Vijaya, Role of Stopband and Localized Surface Plasmon Resonance in Raman Scattering from Metallo-Dielectric Photonic Crystals, *Plasmonics*, 2017, **12**, 1409.
- [186] M.S. Ashurov, B.A. Abdusatorov, A.E. Baranchikov and S.O. Klimonsky, Surface-enhanced Raman scattering in ETPTA inverse photonic crystals with gold nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 20275 – 20281
- [187] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15700-15707
- [188] S.L. Kleinman, R.R. Frontiera, A.I. Henry, J.A. Dieringer and R.P. Van Duyne, Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 21-36.
- [189] G. Santoro, Yu.S.M. Schwartzkof, P. Zhang, S.K. Vayalil, J.F.H. Risch, M.A. Rubhausen, M. Hernández, C. Domingo and S.V. Roth, Silver substrates for surface enhanced Raman scattering: Correlation between nanostructure and Raman scattering enhancement, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**, 243107.
- [190] A.F. Koenderink, M. Megens, G. van Soest, W.L. Vos, Ad Lagendijk, Enhanced backscattering from photonic crystals, *Physics Letters A*, 2000, **268**, 104-111
- [191] E. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin, Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13794 – 13803
- [192] Q.S. Zhang, J.W. Ye, P. Tian, X.Y. Lu, Y. Lin, Q. Zhao, Q.L. Ning, Ag/TiO₂ and Ag/SiO₂ composite spheres: synthesis, characterization and antibacterial properties, *RSC Adv.*, 2013, **3** 9739-9744
- [193] S.C. Tang, Y.F. Tang, S.P. Zhu, H.M. Lu, X.K. Meng, Synthesis and characterization of silica–silver core–shell composite particles with uniform thin silver layers, *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**, 2871-2876.
- [194] Z. Khan, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, A.O. Alyoubi, Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloid. Surface. B*, 2011, **82**, 513-517
- [195] Baumann T.F. et al. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 2, 395–401.
- [196] Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Pt. A: Theory and applications in inorganic chemistry; Pt. B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, *Choice Reviews Online Wiley*, 2013, **35**, № 06. 35-3313-35, 3313.
- [197] Al-Oweini R., El-Rassy H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors, *J. Mol. Struct. Elsevier*, 2009, **919**, 140–145.

- [198] Qian K, Gu W, Yuan P, Liu F, Wang Y, Monteiro M, et al. Enrichment and detection of peptides from biological systems using designed periodic mesoporous organosilica microspheres. *Small*, 2012, **8**, 231 – 236
- [199] Gan JR, Qian K, Wan JJ, Qiao L, Guo WC, Yang PY, et al. Aminofunctionalized macroporous silica for efficient tryptic digestion in acidic solutions, *Proteomics*, 2013, **13**, 3117 – 3123
- [200] J. Choma, M. Kloske, M. Jaroniec, An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **266**, 168 – 174.
- [201] C.K. Chang, Y.J. Chen and C.T. Yeh, Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction, *Appl. Catal.*, 1998, **174**, 13 – 23
- [202] R. Wang, PhD thesis, Jilin University, 2016
- [203] F. Ke, L. Wang and J. Zhu, Multifunctional Au-Fe₃O₄@MOF core-shell nanocomposite catalysts with controllable reactivity and magnetic recyclability, *Nanoscale*, 2015, **7**, 1201 – 1208
- [204] M.S. Ashurov, A.A. Ezhov, T.A. Kazakova, S.O. Klimonsky, Self-assembly of lines of microscopic photonic crystals, *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, **1124**, 051008: 1-3.
- [205] M.S. Ashurov, T.A. Kazakova, A.L. Stepanov, S.O. Klimonsky, The formation of diffraction gratings by the deposition of SiO₂ colloidal microspheres, *Applied Physics A*, 2016, **122**, 1054.
- [206] П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Молчанов, Т.А. Карабут, С.А. Рыбак. Самоорганизация частиц в испаряющемся мениске коллоидного раствора, *Акустический журнал*, 2010, **56** (5), 613-615.

7. Приложение

Таблица П1. Кривые распределения по размерам частиц, доращивающийся в течение различного периода времени: а) 0 часа б) после 4 часа в) после 6 часа и г) после 8 часов доращивания.

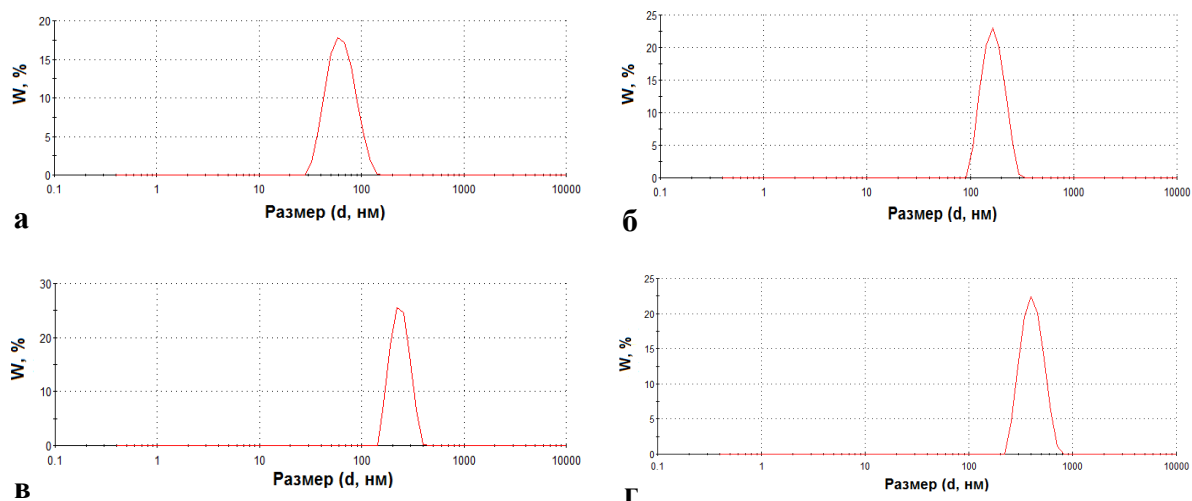


Рис. П1. (а-б) Спектр комбинационного рассеяния, записанный для образца б-инв (зеленая сплошная линия), и аппроксимация фона его люминесценции (красная пунктирная линия); и спектр КР после вычитания фона люминесценции при длине волны лазерного излучения $\lambda=514$ нм;

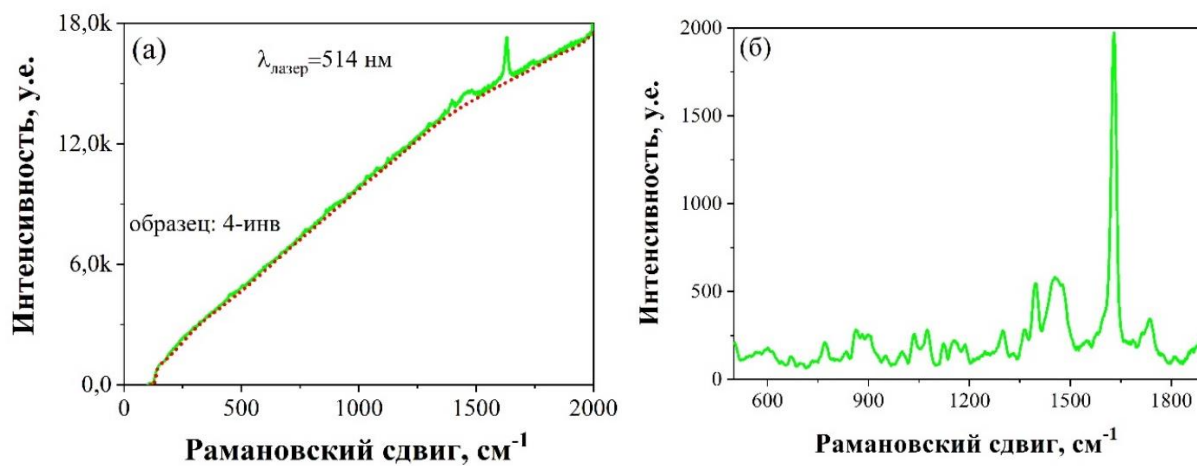


Рис. П2. (а) Пики комбинационного рассеяния для чистой пленки ЕТРТА без красителя и (б) для МС на стеклянной подложке. Эти спектры хорошо согласуются со справочными данными [179] и с таблицей П2.

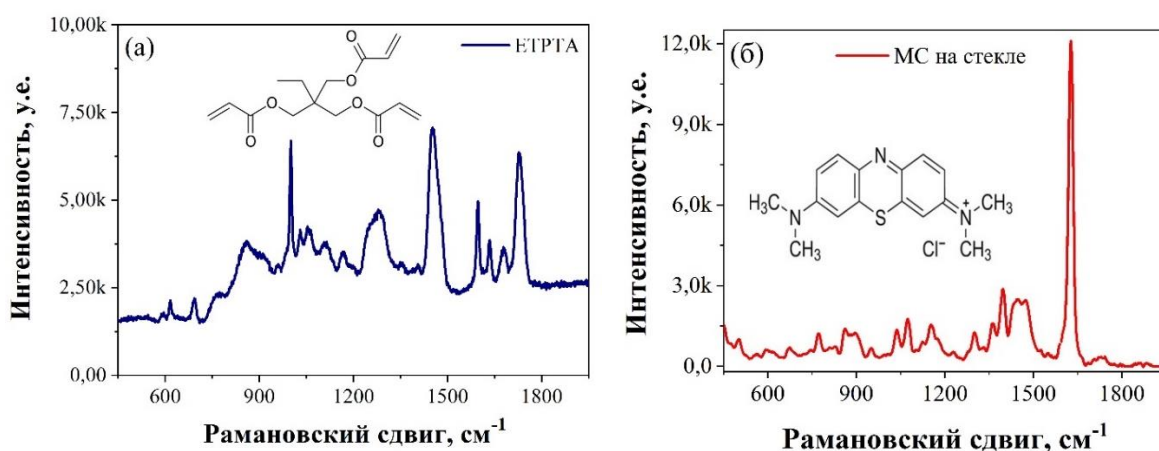


Таблица П1. Пиковые частоты комбинационного рассеяния, соответствующие рис. П2 (а, б) и их идентификация [179]

Молекулы	Рамановский сдвиг, см ⁻¹	Тип колебания
ЕТРТА	998	внеплоскостной изгиб -CH=CH ₂
	1278	асимметричное растяжение of C-O
	1452	сим.деформ.колеб. of =CH ₂
	1635	C=C растяжение, поляризованное
	1681	C=C растяжение, сильное
	1729	растяжение -C=O
МС (краситель)	502	скелетная деформация C-N-C
	596	скелетная деформация C-S-C
	671	внеплоскостной изгиб C-H
	770	N-CH ₃ растяжение
	1040	C-H изгиб в плоскости
	1186	асимметричное растяжение C-N
	1302	деформация в плоскости C-H
	1398	асимметричное C-N растяжение
	1505	ассим.растяжение C-C
1629	растяжение C-C	

Рис. ПЗ. (а) Спектр комбинационного рассеяния, записанный для образца 10-инв (красная сплошная линия), и аппроксимация фона его люминесценции (синяя пунктирная линия); (б) спектр КР после вычитания фона люминесценции при длине волны лазерного излучения $\lambda = 633$ нм;

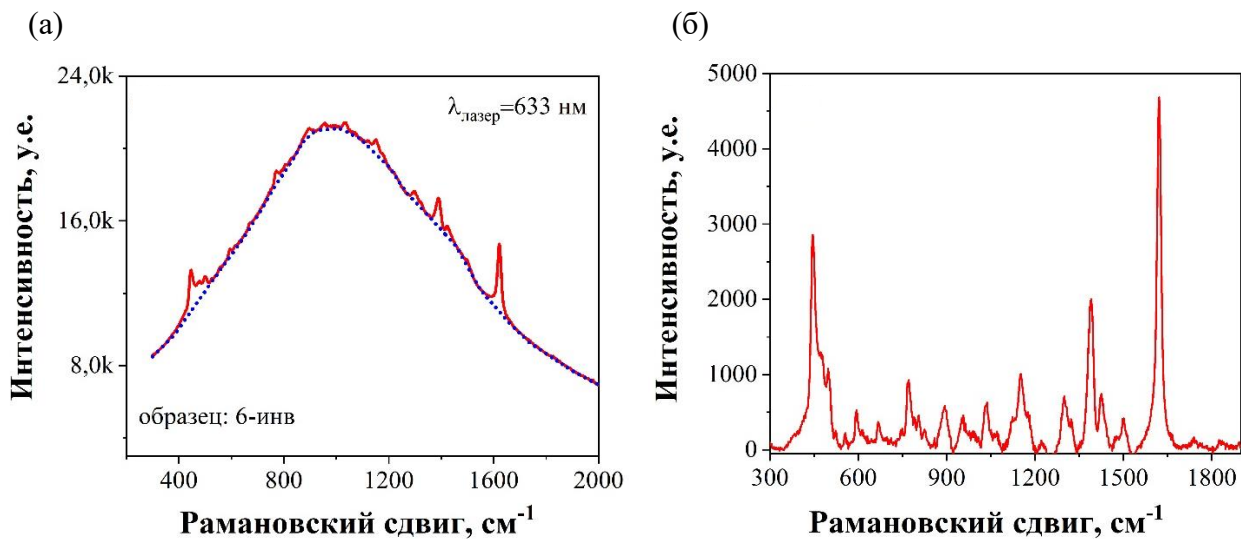
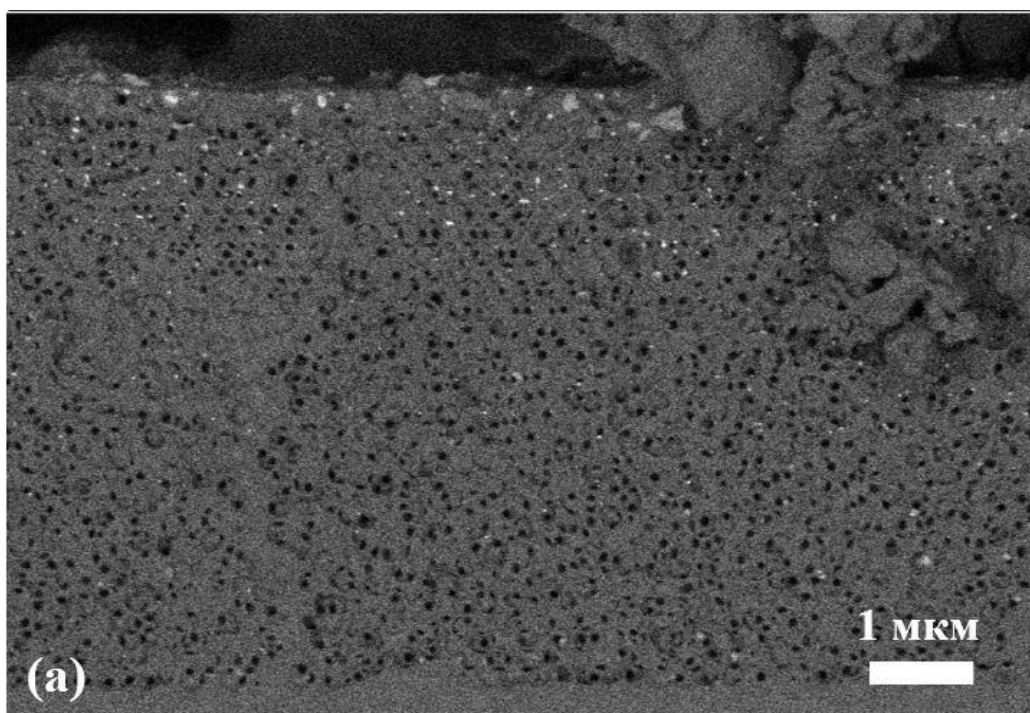


Рис. П4. РЭМ изображение поперечного скола, полученное на обратно отраженном электроном детекторе для композитных пленок ЕТРТА/Au; (а-в) для образцов 1,2 и 3 соответственно.



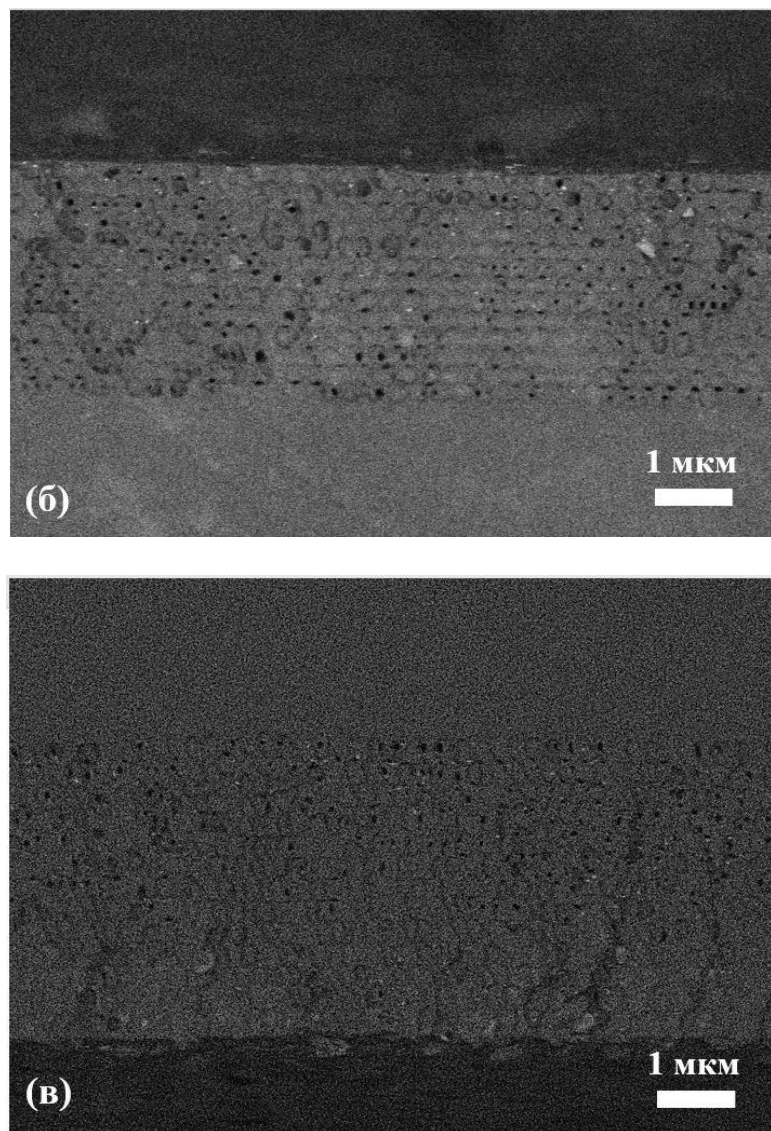


Рис. П5. (а) Спектр ГКР от МС с концентрацией 10^{-6} М поглощенного композитной пленки ЕТРТА/Au (образец 2); (б) Спектр КР от эталонного образца – 0.2 М раствор МС. Красной звездочкой обозначен самый интенсивный пик МС. Треугольником обозначен пик ЕТРТА.

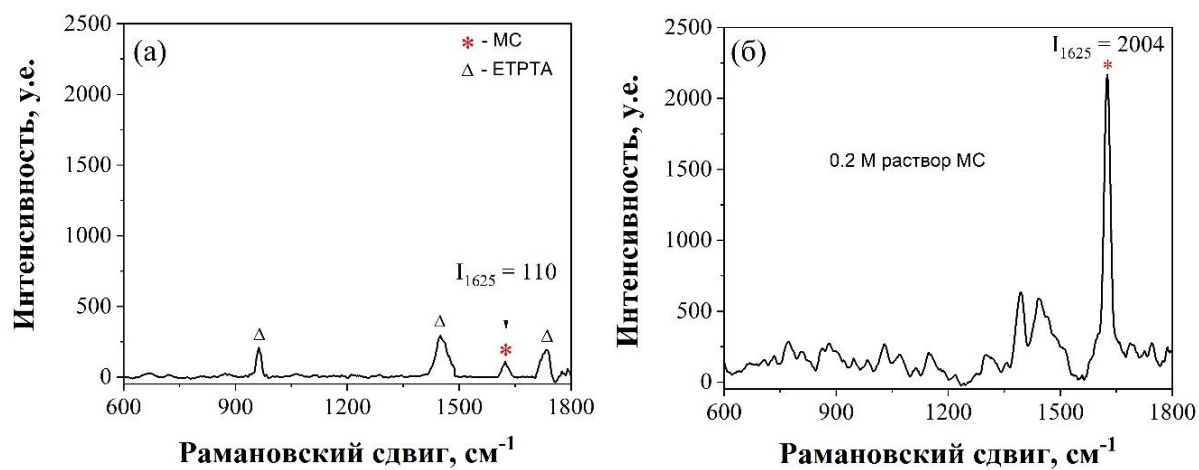


Рис. П6. Спектры ГРП от МС концентрацией 10^{-4} М полученные с помощью образца 2 в 12 произвольных точках.

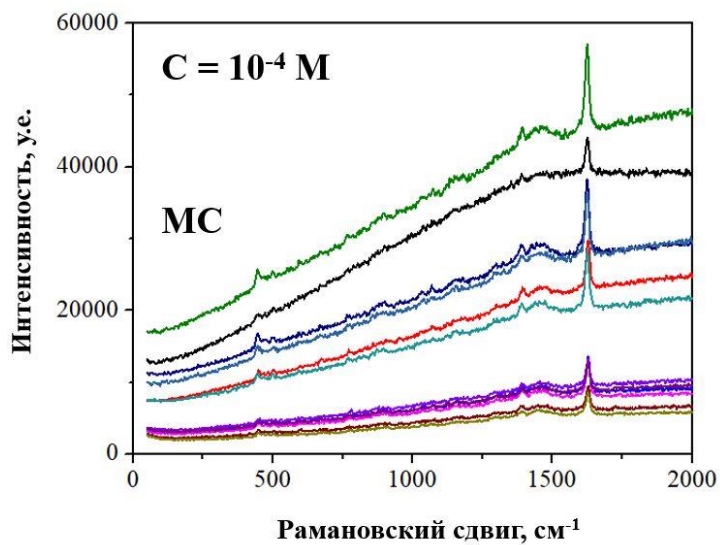
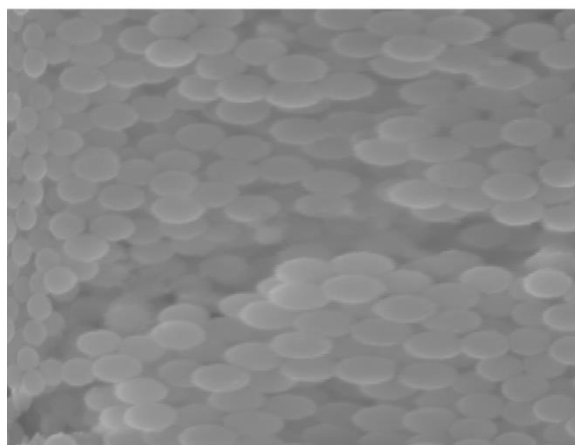
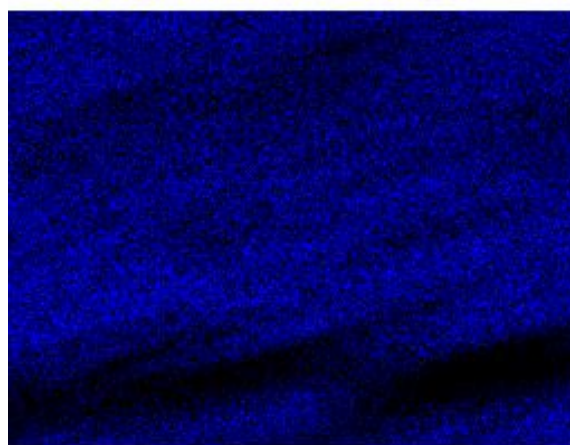


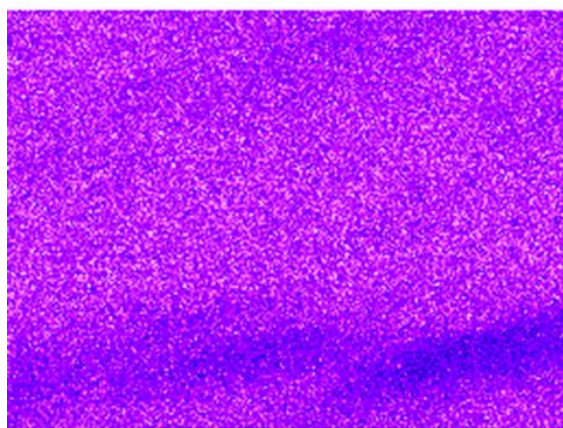
Рис. П7. Карта распределения элементов (O, Si, Ag) в полученных пленках из нанокompозитных частиц SiO₂/Ag.



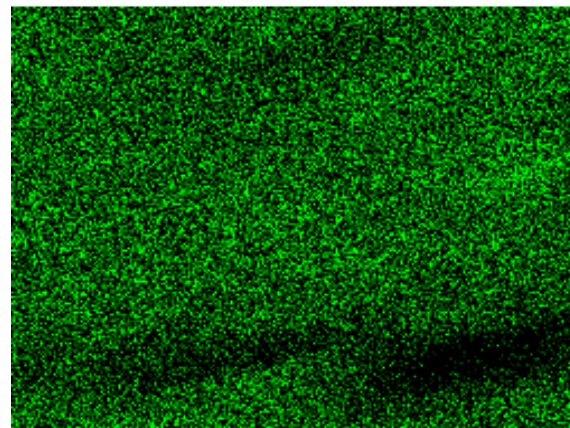
Electron Image 1



O Ka1



Si Ka1



Ag La1

Рис. П8. Кривая термогравиметрии для композитных частиц SiO_2/Au .

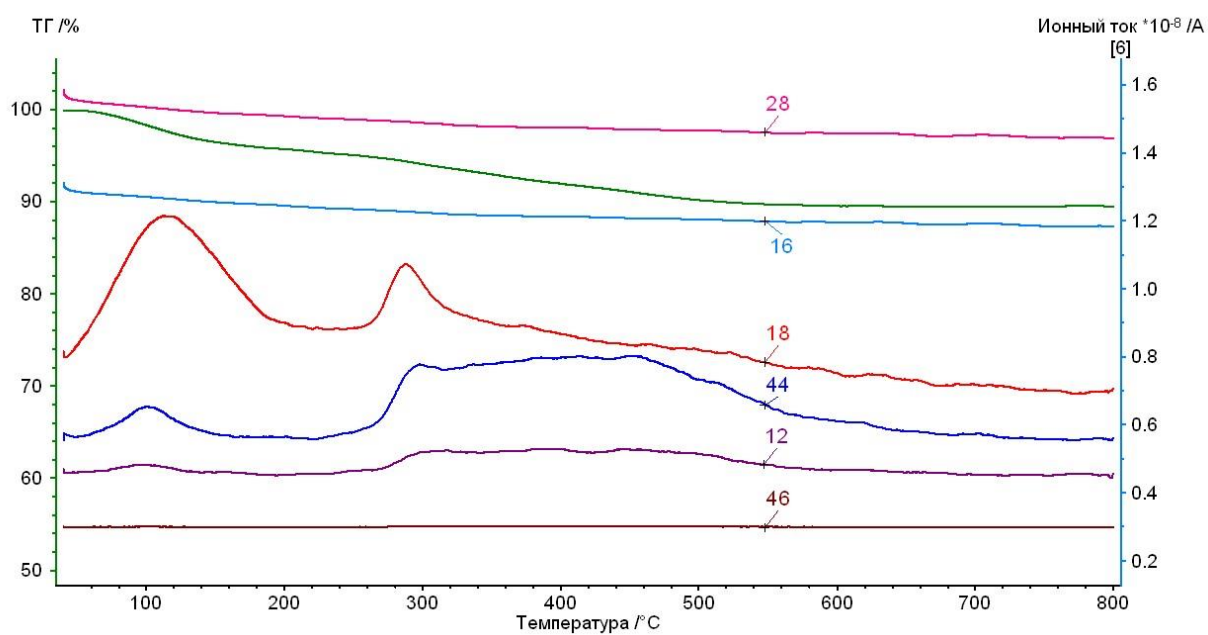
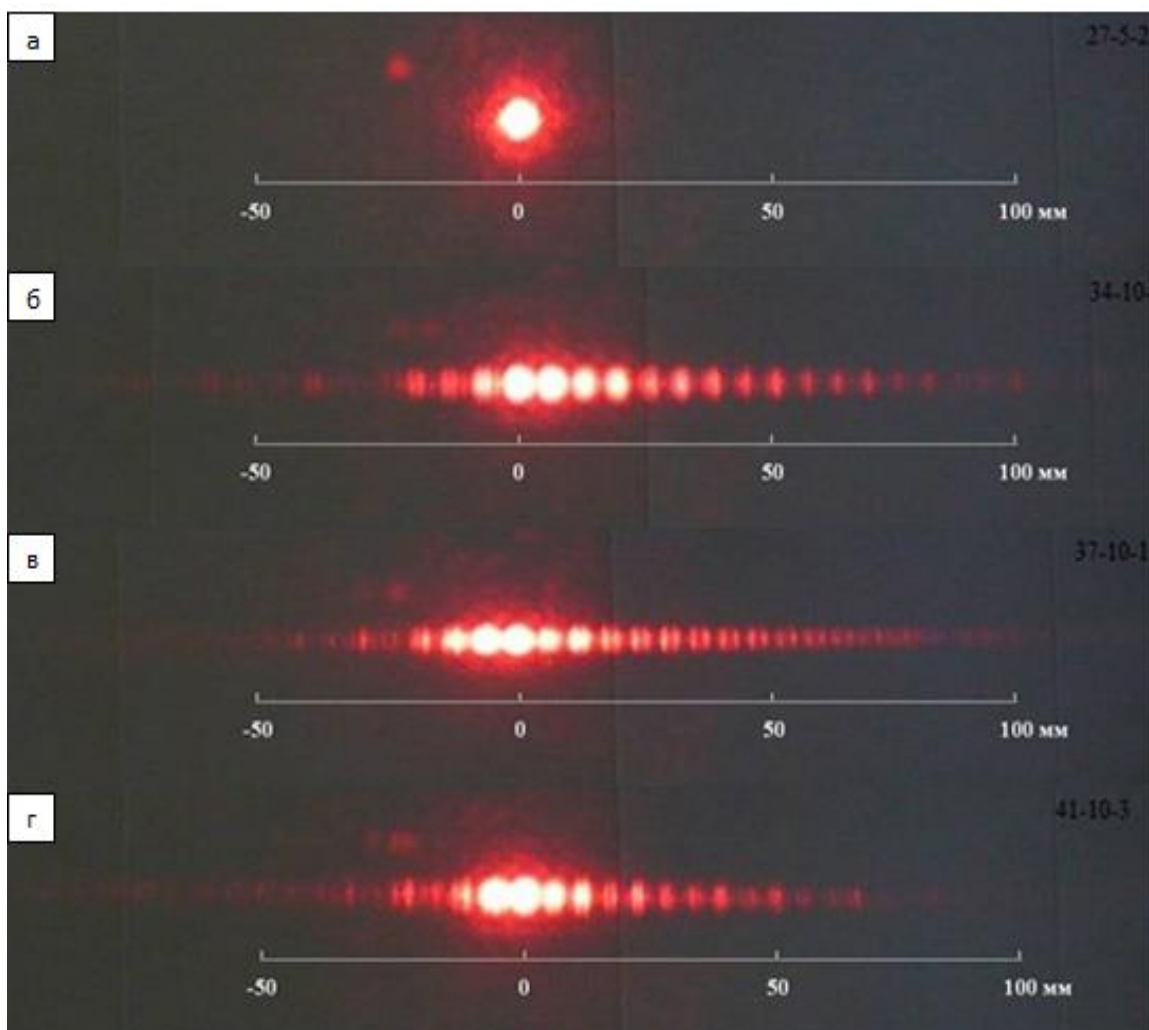


Рис. П9. (а-г) Картина лазерной дифракции от полосчатых ФК полученные из раствора с $C_{\text{SiO}_2}=0.826$ г/л при разных температурах осаждения: 27, 34, 37 и 41 °С соответственно.



Благодарности

Автор хотел бы поблагодарить руководство Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова: академика Солнцева К.А., д.х.н. Кнотьюко А.В. и к.х.н. доц. Григорьеву А.В., - за предоставленную возможность обучения в одном из ведущих вузов России.

Слова благодарности автор адресует к.х.н., доц. Путьяеву В.И., к.х.н., доц. Ереминой Е.А., д.х.н., член-корр. Гудилину Е.А., к.х.н. Баранчикову А.Е., к.х.н. Напольскому К.С., к.х.н. Елисееву А.А., инженеру биологического факультета МГУ Бриндиковой Т.А., доценту лаборатории оптики Физического Факультета МГУ к.ф-м.н. Лаптинской Т.В. и к.ф-м.н. Ежову А.А. за постоянную поддержку и помощь в проведении экспериментов.

Студентам и аспирантам Бахие Т., Насриддинову А.Ф., Абдусаторову Б.А., Икрами С.А. и Лю Юйчэнь за помощь в научно-исследовательской работе.

Отдельные слова глубокой благодарности автор адресует научному руководителю Климонскому Сергею Олеговичу за грамотное руководство работой, многочисленные важные замечания, обсуждения, разъяснения, а также за искреннюю поддержку и большое терпение.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность родным и близким за моральную поддержку.