

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



АШУРОВ МАТИН СУХРОБИДИНОВИЧ

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

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре междисциплинарного материаловедения Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: ***Климонский Сергей Олегович***
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты ***Козюхин Сергей Александрович***
доктор химических наук, профессор
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
главный научный сотрудник лаборатории химии
координационных полиядерных соединений

Чернега Николай Владимирович
доктор физико-математических наук
Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
когерентной оптики

Зоров Никита Борисович
доктор химических наук, профессор
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
главный научный сотрудник кафедры лазерной химии

Защита диссертации состоится «24» декабря 2021 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: ashurov.matin.s@gmail.com (Ашуров М.С., соискатель), ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертации научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС ИСТИНА:
<https://istina.msu.ru/dissertations/401013805/>

Автореферат разослан «17» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Фотонные кристаллы (ФК) представляют собой пространственно-периодические диэлектрические структуры с наличием фотонных запрещенных зон в спектре электромагнитных волн [1]. 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 [2]. 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 относится 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 высокую пористость, необходимую для введения плазмонных частиц и исследуемого analyта, 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 analyтов, 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 (АОА). 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 analyтов 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 (РЭМ), 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 спонтанного КР света. Продемонстрировано влияние спектрального положения фотонной стоп-зоны на интенсивность света, рассеянного молекулами аналита метиленового синего (МС). 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 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 - МС.

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 РЭМ, ИК и спектроскопию КР, 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).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, указаны объекты и основные методы исследования. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, степень достоверности, апробация, структура и объем работы.

1. Обзор литературы

Обзор литературы включает пять разделов. Первые два раздела посвящены методам синтеза фотонных кристаллов (начиная с синтеза монодисперсных коллоидных частиц) и их оптическим свойствам; рассмотрена зонная теория ФК. *Третий раздел* содержит подробное рассмотрение различных сенсоров на основе ФК и принципов их работы. *Четвертый и пятый* разделы посвящены рассмотрению вопросов усиления взаимодействия света с веществом в ФК-материалах, включая усиление КР света. В конце обзор обобщен в виде краткого резюме.

2. Экспериментальная часть

В экспериментальной части, которая состоит из трех разделов, подробно описаны методы синтеза и анализа объектов исследования. Все синтетические части работы суммированы на представленной на рис. 1 схеме.

В *первом разделе* описаны методики синтеза монодисперсных сферических частиц SiO_2 разного диаметра и получения опаловых ФК на их основе. Кроме того, изложена методика инвертирования ФК путем фотополимеризации фоторезиста ЕТРТА. Также рассмотрены методы получения микроструктурированных ФК (одномерных и двумерных матриц ФК). Описан метод синтеза одномерных ФК из АОА.

Второй раздел экспериментальной части посвящен описанию методов получения фотонно-кристаллических композитов состава SiO_2/Au , SiO_2/Ag и ЕТРТА/ Au .

В *третьем разделе* описаны методы диагностики материалов, включая УФ-видимую, ИК-, КР-спектроскопию, ДС, РЭМ, ПЭМ, РФА, лазерную дифракцию, низкотемпературную адсорбцию азота и др, которые были использованы в работе для исследования состава, структуры и свойств полученных материалов. Описана методика съемки КР при повороте ФК под разными углами.

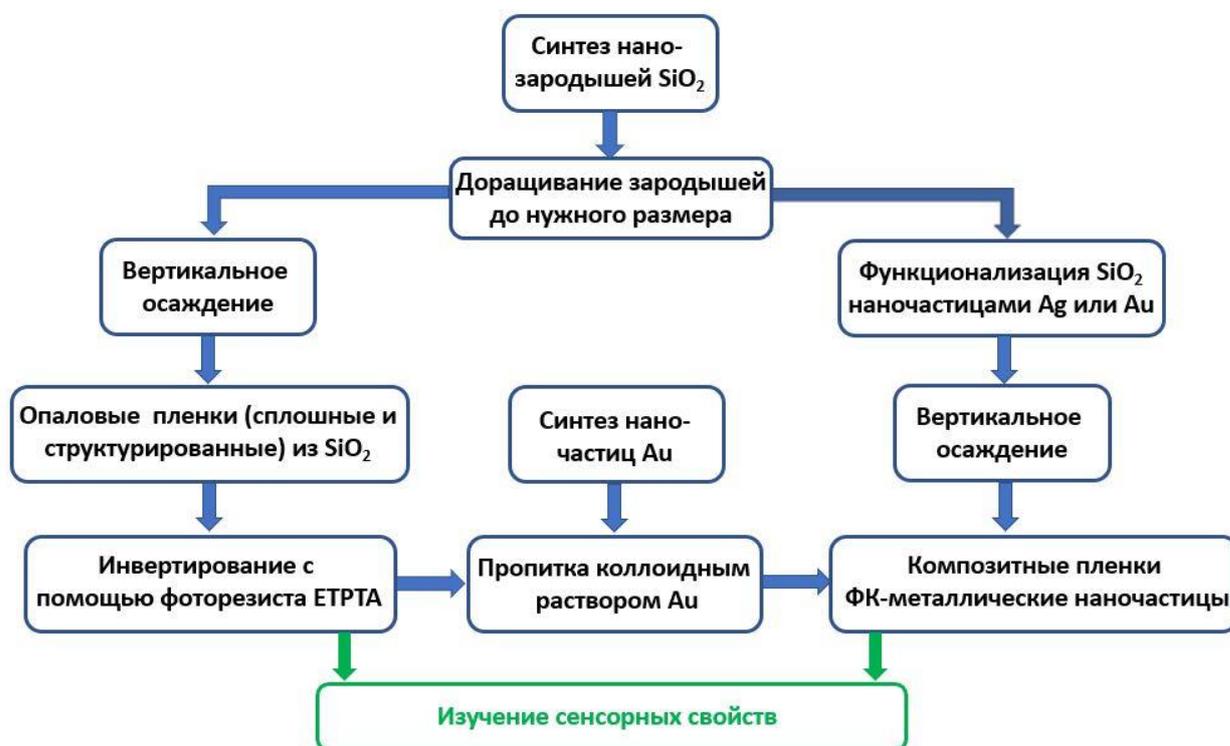


Рис. 1. Схема синтетической части работы.

3. Результаты и их обсуждение

Данная глава включает в себя четыре раздела. В *первом разделе* приведены результаты синтеза монодисперсных сферических частиц SiO_2 разного диаметра многоступенчатым методом Штобера, основанным на доращивании зародышей. Обсуждаются результаты синтеза ФК опалого типа на основе сферических частиц SiO_2 и инвертированных ФК из ЕТРТА. Во *втором разделе* рассматривается вопрос контроля состава водно-спиртовых смесей с помощью ФК типа опала и инвертированного опала, а также одномерных ФК из АОА. В *третьем разделе* обсуждается усиление КР света с помощью инвертированных ФК, получение композитных пленок ФК состава SiO_2/Ag , SiO_2/Au , ЕТРТА/ Au и их применение в качестве подложек для ГКР. *Четвертый раздел* посвящен разработке методов миниатюризации ФК, позволяющих получать полосчатые и двумерные матрицы ФК, и изучению их сенсорных свойств.

3.1. Синтезированные образы опаловых и инвертированных ФК

Наноразмерные сферические частицы SiO₂ с средним диаметром 35 ± 4 нм (D₀ - зародыши) были синтезированы методом Штобера. Далее, чтобы получить монодисперсные сферические частицы SiO₂ нужного диаметра и снизить начальное стандартное отклонение, выполнялось доращивание зародышей многоступенчатым методом Штобера путем добавления через каждые 10 минут растущих по геометрической прогрессии порций ТЭОСа [3]. На рис. 2а показано влияние времени доращивания на размер получаемых наночастиц SiO₂, на рис. 2б - уменьшение начального стандартного отклонения в зависимости от достигнутого диаметра.

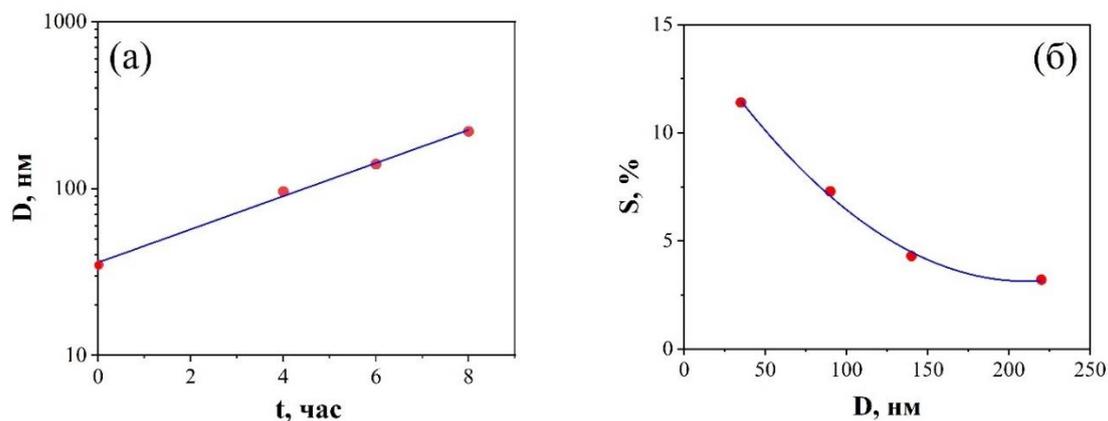


Рис. 2. (а) Зависимости среднего диаметра наночастиц SiO₂ (D) от времени доращивания и (б) стандартного отклонения диаметров наночастиц (s) от их среднего диаметра.

Выработанный алгоритм доращивания, предполагающий удвоение количества введенного ТЭОСа в течение каждого часа, позволяет однозначно привязать диаметр D синтезируемых сферических частиц ко времени их доращивания из зародышей (рис. 2а) в соответствии с формулой $D = D_0 * 2^{t/3}$, где D₀ – диаметр исходных зародышей, а t – время выращивания в часах. Синтезированные монодисперсные (s < 5%) сферические частицы SiO₂ разного диаметра использовали для получения пленок ФК опалого типа, которые изготавливались методом осаждения сферических частиц из водно-спиртового раствора на вертикально расположенную стеклянную подложку (метод вертикального осаждения Янга [4]). Параметры полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Полученные образцы ФК на основе опалов и инвертированных опалов.

Название образцов	Средний диаметр частиц SiO ₂ в темплате, нм	Инвертирование с помощью ЕТРТА ¹	Положение максимума в спектре отражения ² , нм		Толщина полученных пленок, мкм
			опал	инвертированный опал	
1	176 ± 7	-	400	-	-
2	220 ± 7	-	475	-	-
3	230 ± 6	+	505	436	4.44 ± 0.04
4	245 ± 7	+	539	469	6.78 ± 0.10
5	260 ± 6	+	575	505	4.51 ± 0.15
6	270 ± 8	+	580	512	4.97 ± 0.08
7	278 ± 8	+	603	535	3.12 ± 0.09
8	288 ± 9	+	633	565	2.36 ± 0.15
9	309 ± 9	+	677	606	3.67 ± 0.03
10	320 ± 12	+	688	619	2.13 ± 0.12

¹-темлатным методом

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

Электронно-микроскопические изображения поверхности пленок ФК, полученных из сферических частиц SiO₂ разного диаметра, показаны на рис. 3. Хорошо видно гексагональное упорядочение частиц на поверхности: каждая сферическая частица соприкасается с шестью другими. Когда пик отражения находится в видимой области спектра, то пленки демонстрируют яркие структурные цвета, связанные с фотонной стоп-зоной. Согласно закону Брэгга-Снелла:

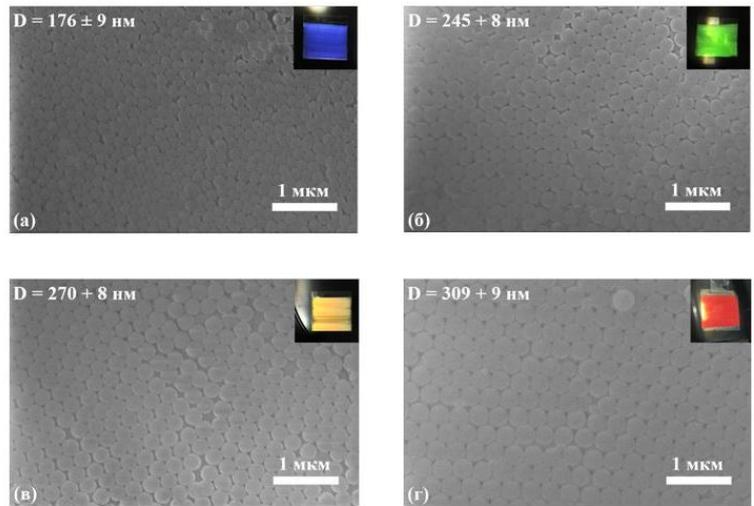


Рис. 3. (а-г) Изображения поверхности опаловых ФК из сферических частиц SiO₂ разного диаметра (176, 245, 270, и 309, соответственно), полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

$$m\lambda_{\text{стоп-зона}} = 2d\sqrt{(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)} \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{стоп-зона}}$ – длина волны, при которой достигается максимум отражения или минимум пропускания, n_{eff} – эффективный показатель преломления ФК, d – расстояние между двумя соседними параллельными кристаллографическими плоскостями, связанное с диаметром D сферических частиц SiO₂ уравнением:

$$d = \sqrt{\frac{2}{3}}D \quad (2),$$

θ – угол между падающим светом и нормалью к поверхности, m – порядок дифракции Брэгга. При этом для n_{eff} справедливо выражение:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{(n_{\text{SiO}_2}^2 * f + n_{\text{air}}^2(1 - f))} \quad (3),$$

где n_{SiO_2} и n_{air} – показатели преломления SiO₂ и воздуха, соответственно, f – объемная доля, занимаемая сферическими частицами SiO₂.

Далее опаловые ФК были использованы для получения инвертированных ФК из фоторезиста ЕТРТА. Данный фоторезист имеет достаточно высокий показатель

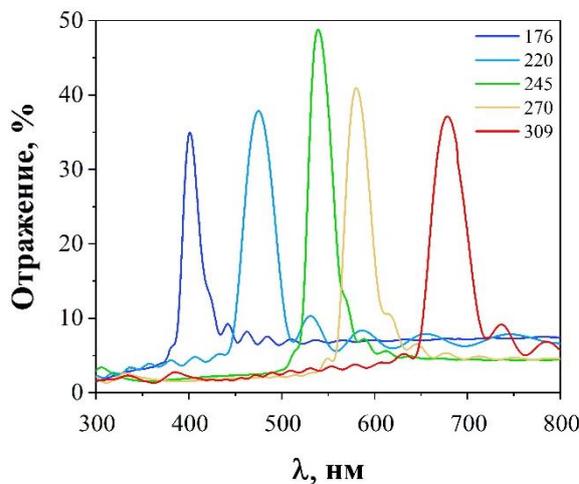


Рис. 4. Спектры зеркального отражения пленок опаловых ФК из сферических частиц SiO₂ разного диаметра.

преломления, является прозрачным в видимой и ИК области спектра и незначительно сжимается при полимеризации, что делает его достаточно привлекательным. Схема получения инвертированных ФК из ЕТРТА показана на рис. 5а. Данным методом 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). Контроль фотополимеризации осуществляли путем регистрации пиков ИК-спектроскопии, характерных для акриловых связей C=C (1620-1640 см⁻¹) (рис. 5б). До УФ-облучения четко наблюдаются пики,

расположенные при 1620 и 1638 см^{-1} , в то время как после УФ облучения они постепенно исчезают, что указывает на успешное завершение процесса фотополимеризации ЕТРТА.

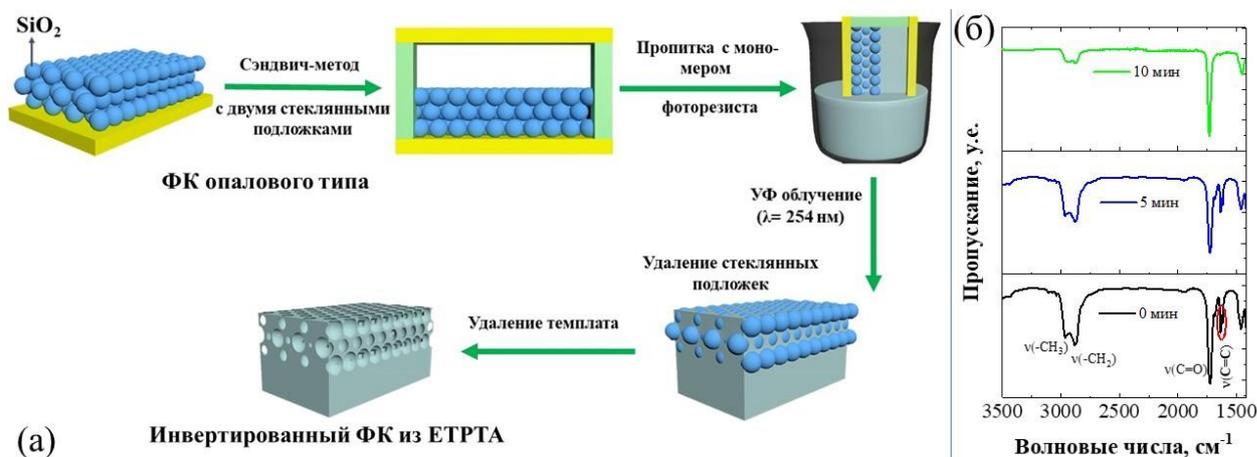


Рис. 5. (а) Схема синтеза инвертированных ФК из ЕТРТА методом фотополимеризации; (б) ИК-спектры акриловых связей до и после 5 мин, 10 мин УФ-облучения.

На рисунках 6а и 6б показаны оптическая фотография поверхности и изображение РЭМ поперечного сечения коллоидного кристалла SiO_2 , соответственно. На рис. 6в и 6г приведены фотография полученной темплатным методом гибкой пленки из ЕТРТА и изображение РЭМ ее поперечного сечения. Пленка инвертированного опала из ЕТРТА при взгляде в нормальном направлении демонстрирует однородный зеленый цвет, вызванный брэгговской дифракцией на ее упорядоченной структуре. Яркие однородные цвета в обеих пленках свидетельствуют о хорошем качестве структуры ФК. Изменение отражаемого цвета (смещение на $\Delta\lambda = 68\text{ нм}$ в синюю область спектра) после инвертирования связано с уменьшением эффективного показателя преломления.

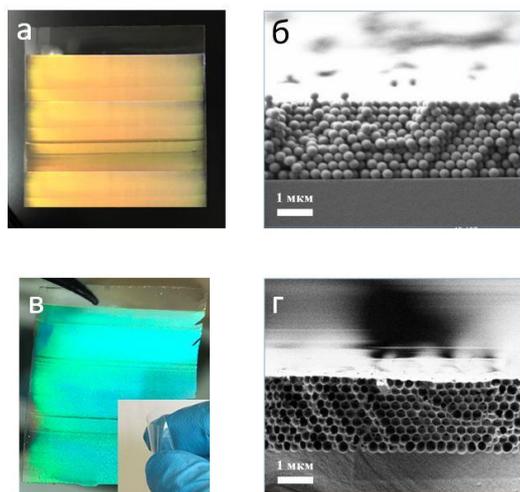


Рис. 6. (а) Фотография коллоидного кристалла SiO_2 и его (б) изображение РЭМ в поперечном сечении; (в, г) Фотография и РЭМ изображение поперечного сечения, инвертированного ФК из ЕТРТА.

На рис. 7 показаны типичные изображения РЭМ поперечного скола и поверхности для некоторых инвертированных ФК (инвертированные образцы 4-инв, 5-инв, 6-инв и 9-инв из табл. 1). полученных из разных темплатов (с разным положением фотонной стоп-зоны). Видна хорошая упорядоченность в расположении сферических пустот, которую пленки унаследовали от темплатов.

Для образца 5-инв ($\lambda_{\text{стоп-зона}} = 505\text{ нм}$, табл. 1) было проведено исследование угловой зависимости спектра зеркального отражения. Исходя из линейной аппроксимации зависимости λ^2 от $\sin^2\theta$ было подсчитано расстояние d между гексагонально упорядоченными плоскостями для образца 5-инв: $d = 211 \pm 3\text{ нм}$. Зная d , можно получить диаметр сферических полостей в инвертированных ФК. Для образца 5-инв он оказался около 258 нм , что хорошо согласуется с диаметром сферических частиц SiO_2 в темплате

(260 ± 6 нм, см. табл. 1). Далее с помощью закона Брэгга-Снелла было получено значение $n_{eff} = 1.21 \pm 0.02$. Используя аналог формулы (3) для инвертированной структуры, можно найти n_{etpta} – показатель преломления фоторезиста ЕТРТА с учетом того, что $f_{etpta} = 0.26$ – объемная доля, занимаемая ЕТРТА в инвертированном ФК, и $n_{air} = 1$ – показатель преломления воздуха, содержащегося в пустотах инвертированного опала. В результате

было найдено, что $n_{etpta} \approx 1.67$. Это значение значительно превышает показатель преломления мономера ЕТРТА ($n = 1.47$) и кремнезема ($n = 1.45$).

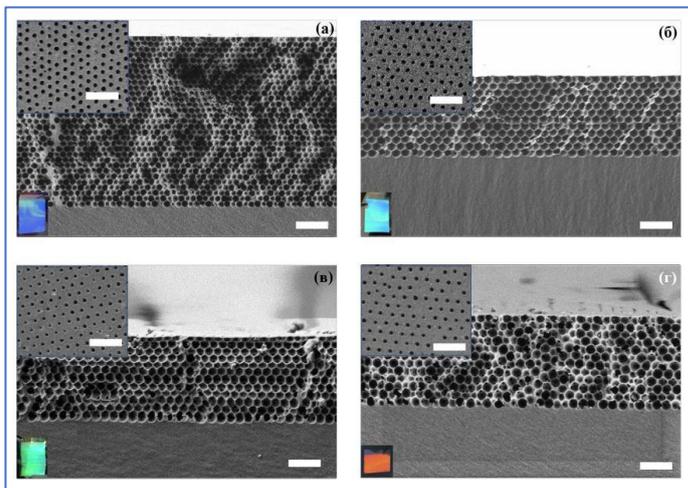


Рис. 7. (а-г) РЭМ изображение поперечного скола инвертированных ФК из ЕТРТА: 4-инв, 5-инв, 6-инв и 9-инв соответственно. На вставках показаны небольшие участки изображений РЭМ поверхности и фотографии пленок. Шкала – 1 мкм.

3.2. Сенсоры состава жидкостей на основе ФК

ФК на основе пленок анодного оксида алюминия (АОА) могут рассматриваться как хороший пример материала для рефрактометрических сенсоров. Они демонстрируют четкое смещение стоп-зоны при пропитке различными жидкостями. РЭМ изображение поперечного скола ФК из АОА показано на рис. 8а. На рис. 8б показаны примеры нормализованных спектров отражения образца АОА, пропитанного водой, глицерином и их смесью с 46 масс. % глицерина. Период и пористость ФК из АОА составляли $d = 186.1$ нм и $P = 0.435$, соответственно. Как видно из рис. 8в, для водно-этанольных смесей была получена немонотонная зависимость из-за немонотонных изменений их показателей преломления, 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, ФК на основе АОА являются рефрактометрическими, поскольку экспериментальные и теоретические

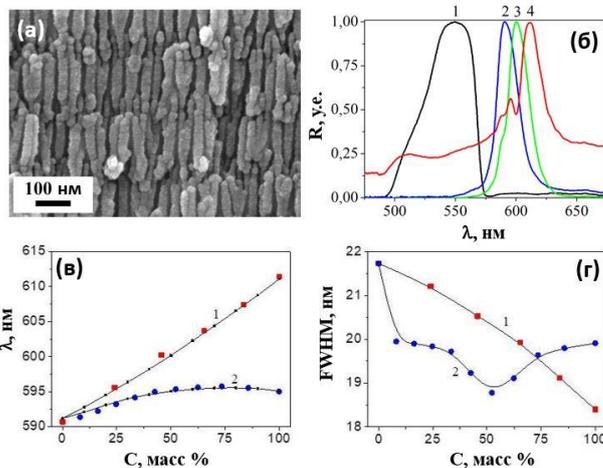


Рис. 8. (а) РЭМ изображение поперечного сечения ФК из АОА; (б) Спектр отражения ФК в сухом состоянии - 1 и погруженного в различные жидкости: воду - 2, вода с 46 масс. % глицерином - 3 и чистый глицерин - 4; (в) Положение пика отражения и (г) его полуширина на полувысоте (FWHM) в зависимости от состава спирта в воде: 1- вода/этанол, 2 – вода/глицерин. Сплошные линии на рис. (в) – результат расчетов по формуле (1).

кривые совпадают (рис. 8в), и могут быть использованы в качестве датчиков для определения показателя преломления и состава различных водно-спиртовых смесей. FWHM пика в спектре отражения (рис. 8г) уменьшается с увеличением показателя преломления водоглицериновых смесей из-за падения оптического контраста в пропитанном образце. В водно-этанольных смесях не наблюдается монотонный характер зависимости FWHM, так как изменения коэффициента преломления данных смесей немонотонны. Из рис. 8в подсчитали чувствительность сенсора. Она оказалась около 142 нм/RIU, что достаточно для определения состава смесей вода-этанол (до 50 масс. %) и вода-глицерин с точностью до 1 масс. %. Применять ФК из АОА во всем интервале концентраций этанола от 0 до 100 % невозможно из-за немонотонного характера зависимости $\lambda(C)$, что приводит к неоднозначности в определении концентрации.

Помимо этого, нами была проверена стабильность наших образцов ФК из АОА к водно-спиртовым смесям. Для этого мы взяли один из образцов и провели с ним 10 циклов, состоящих из пропитки водой в течение 20 минут при 70 °С и дальнейшей сушки в течение 20 минут при той же температуре. Результаты показали, что длина волны пика отражения после 10 циклов пропитки и просушки возросла на 7 нм. Деградация анодного оксида алюминия в воде может быть вызвана растворением водорастворимых полигидроксикомплексов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и их дальнейшим осаждением в форме $[Al(OH)_4]^-$. Это накладывает соответствующие ограничения на возможности использования ФК на основе АОА в качестве сенсоров состава водных растворов.

Полученные опаловые ФК зарекомендовали себя как перспективные сенсоры состава жидкостей (водно-спиртовых смесей). На рис. 9а показаны спектры пропускания образца 4 (табл. 1) до и после погружения в разные жидкости: воду ($n = 1.333$), 70 масс. % этиленгликоль в воде ($n = 1.4034$) и чистый этиленгликоль ($n = 1.4318$). На рис. 9б

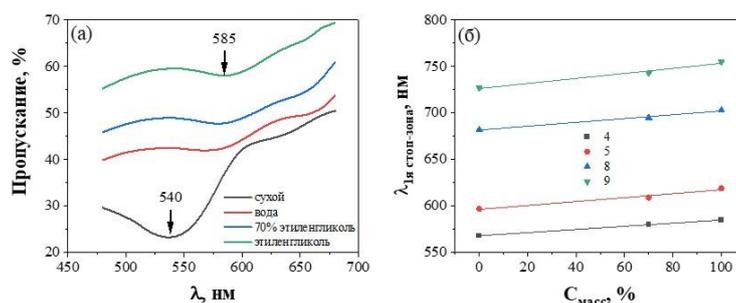


Рис. 9. (а) Спектры пропускания образца 4 до и после погружения в водно-спиртовые смеси; (б) Зависимость длины волны минимума пропускания от состава смеси вода-этиленгликоль для разных образцов.

приведен график зависимости положения первой фотонной стоп-зоны опалового ФК для некоторых образцов опаловых ФК (4, 5, 8 и 9) от состава этиленгликоля в воде. Для образцов 4, 5, 8 и 9 наклон прямой аппроксимации постепенно растет с ростом диаметра частиц SiO_2 . Отсюда можно сделать вывод, что опаловые сенсоры, изготовленные из больших сферических частиц, более чувствительны к составу жидкостей, чем сенсоры, состоящие из частиц меньшего диаметра. Хорошо зарекомендовали себя также инвертированные ФК из ЕТРТА. Они вполне могут быть использованы в качестве экспресс-сенсоров для визуального детектирования спиртов в воде. В качестве сенсора состава жидкостей был протестирован образец 5-инв ($\lambda_{\text{стоп-зона}} = 505$ нм в сухом состоянии, см. табл. 1). На рис. 10а показаны спектры пропускания света для пленки инвертированного опала из ЕТРТА до и после погружения ее в воде ($n = 1.3330$) и в различные спирты: этанол ($n = 1.3613$), изопропанол ($n = 1.3773$), н-бутанол ($n = 1.3993$) и этиленгликоль ($n = 1.4318$).

Гистограмма смещений минимума пропускания для первой фотонной стоп-зоны при погружении в воду и в спирты относительно сухого образца приведена на рис. 10б. На рис. 10в продемонстрировано использование пленки инвертированного ФК из ЕТРТА (образец 5-инв) в качестве сенсора состава водно-спиртовых смесей. Положение стоп-зоны монотонно сдвигается с увеличением концентрации этанола в воде (рис. 10г), что снимает проблему неоднозначности контроля, характерную для рефрактометрических сенсоров. Для точного определения минимума пропускания была использована его аппроксимация кубической функцией. Спектры пропускания образца 5-инв при пропитке смесями вода-этиленгликоль приведены на рис. 11а и соответствующие значения длины волны минимума пропускания в зависимости от содержания этиленгликоля - на рис. 11б. Аналогичные данные были получены и для других образцов (рис. 11в), все зависимости

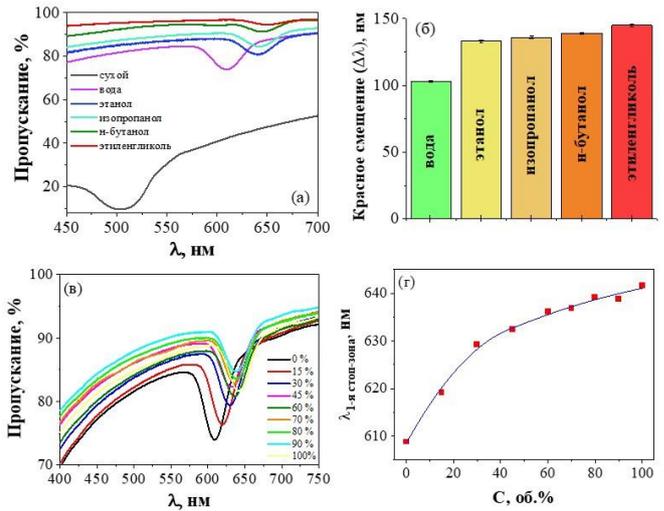


Рис. 10. (а) Спектры пропускания образца 5-инв до и после погружения в спирты; (б) возникающие при этом смещения минимума; (в) спектры пропускания образца 5-инв и (г) соответствующие им значения длины волны минимума при пропитке смесями вода-этанол разного состава.

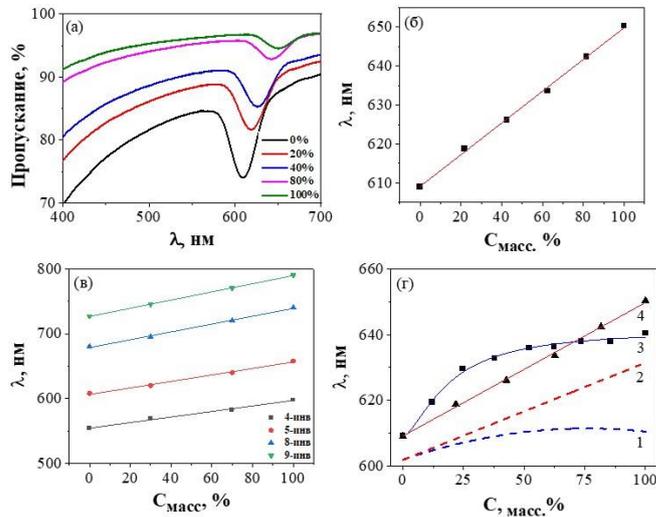


Рис. 11. (а) Спектры пропускания образца 5-инв до и после пропитки смесями вода-этиленгликоль; (б) соответствующие имеющимся минимума значения длины волны; (в) аналогичные зависимости для разных образцов; (г) экспериментальные (линии 3 и 4) и теоретические (кривые 1 и 2) зависимости длины волны стоп-зоны от содержания этанола (1, 3) и этиленгликоля (3, 4) в воде.

$\lambda_{стоп-зона}(C)$ линейны, наклон растет с увеличением диаметра частиц темплата. По наклонам зависимостей можно подсчитать чувствительность данных сенсоров к этиленгликолю. Соответствующие данные до и после инвертирования приведены в таблице 2. Как видно, увеличение периода инвертированного ФК из ЕТРТА приводит к увеличению чувствительности сенсоров к содержанию этиленгликоля. После инвертирования чувствительность сенсоров увеличивается от 2 до 3 раз, что связано с увеличением доли пустот в инвертированном ФК. На рис. 11г сделано совместное построение данных, имеющих на рис. 10г и 11б, на одном графике вместе с теоретическими кривыми, рассчитанными исходя из рефрактометрического механизма отклика. При расчетах предполагалось,

что период ФК не меняется при взаимодействии с жидкостью. Обе расчетные кривые оказались ниже экспериментальных данных. Это свидетельствует о том, что период фотонно-кристаллической решетки не остается неизменным: очевидно, жидкости проникают в фоторезист и вызывают его расширение; более значительное расширение в этаноле приводит к пересечению экспериментальных кривых для этанола и этиленгликоля.

Таблица 2. Значение чувствительности для опаловых и инвертированных ФК.

Номер образца (опалы)	Период ФК, нм	Чувствительность		Номер образца (инв.опалы)	Чувствительность	
		нм/RIU ¹	нм/масс. %		нм/RIU ¹	нм/масс. %
4	200 ± 3	170	0.16	4 – инв	445	0.44
5	211 ± 3	182	0.18	5 – инв	506	0.51
8	235 ± 2	212	0.21	8 – инв	607	0.61
9	252 ± 4	280	0.28	9 – инв	637	0.63

¹ – Refractive Index Unit

Сенсоры на основе инвертированных ФК из ЕТРТА обладают хорошей стабильностью при их многократном использовании. После 10 циклов пропитки и просушки минимум, соответствующий стоп-зоне, сместился на 0.7 нм в сторону красной области спектра, что сопоставимо с погрешностями его определения.

3.3. Рамановские сенсоры

Полученные пленки инвертированных ФК из ЕТРТА с разным спектральным положением фотонной стоп-зоны были использованы в качестве рамановских сенсоров для детектирования

содержания красителя (метиленового синего - МС) в растворе на основе этанола. Раствором с концентрацией красителя $5 \cdot 10^{-3}$ М дважды пропитывали структурные поры ФК с последующей просушкой образцов. На рис. 12а приведены спектры

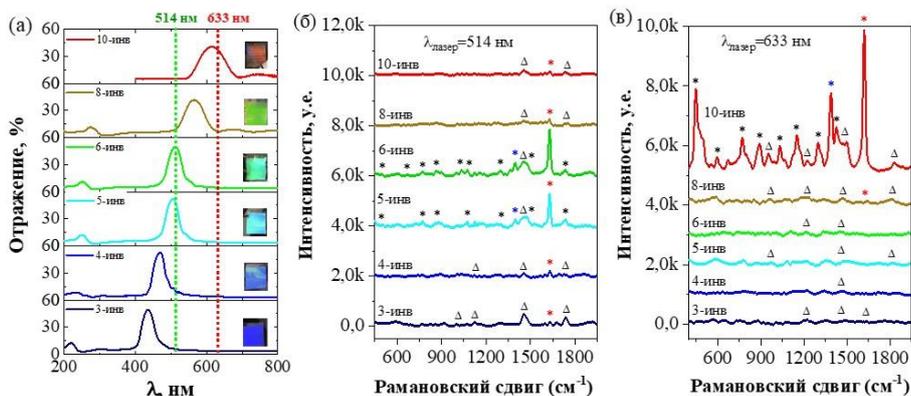


Рис. 12. (а) Спектры отражения инвертированных ФК; (б-в) спектры комбинационного рассеяния от МС, находящегося в порах ФК, при использовании лазеров с длинами волн $\lambda = 514$ и 633 нм, соответственно.

зеркального отражения некоторых из инвертированных ФК из ЕТРТА после введения красителя. Яркие структурные цвета свидетельствуют о сохранении высокого качества структуры ФК. Вертикальными пунктирными линиями показаны длины волн лазерного излучения в рамановском спектрометре. Спектры комбинационного рассеяния света, записанные для всех шести образцов с помощью двух возбуждающих лазеров, приведены

на рис. 12 (б-в). Они имеют пики, связанные с МС (звездочки) и ЕТРТА (треугольники). Пики ЕТРТА связаны, в основном, с подложками, влияние стоп-зоны на них незначительно. Основной пик КР от МС, связанный с асимметричным растяжением С–С связи, расположен на 1629 см^{-1} (красные звездочки на рис. 12 б-в). Видно, что он сильно отличается по амплитуде для разных инвертированных ФК. В случае лазера с $\lambda = 514\text{ нм}$ самый высокий пик КР наблюдается для образца 6-инв, а в случае $\lambda = 633\text{ нм}$ - для образца 10-инв. В обоих случаях центр пика отражения совпадает для данных образцов с длиной волны лазера (рис. 12а). Этот эффект связан с уменьшением групповой скорости фотонов в области фотонной стоп-зоны, что приводит к усилению взаимодействия света с веществом.

Для подтверждения роли фотонной стоп-зоны в усилении спектров комбинационного рассеяния были сняты спектры КР для образцов 6-инв и 8-инв при падении лазерного луча под разными углами к нормали (рис. 13). Соответствующие

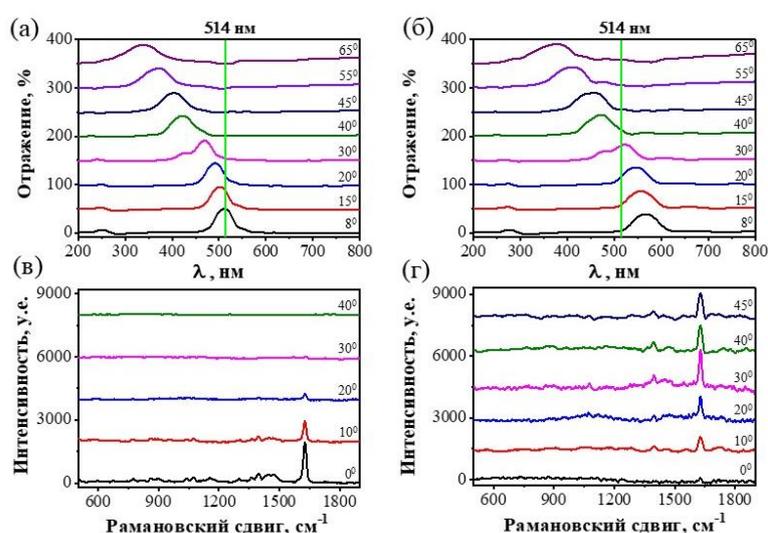


Рис. 13. Угловые зависимости спектров отражения ФК 6-инв и 8-инв (а-б) и соответствующие спектры КР от МС, находящегося в порах инвертированных ФК (в-г).

спектры отражения для образцов 6-инв и 8-инв, показанные на рис. 13а и 13б, демонстрируют синее смещение стоп-зоны с увеличением угла падения θ . Смещение фотонной стоп-зоны влево от длины волны лазера приводит к быстрому уменьшению спектра КР в образце 6-инв вплоть до его полного исчезновения при 40° (рис. 13в). Сравнивая высоту пика при 0° с уровнем шумов при 40° можно сделать нижнюю

оценку усиления КР за счет фотонной стоп-зоны. Результат таков: стоп-зона приводит в данном образце к усилению КР более, чем в 40 раз. С другой стороны, в образце 8-инв стоп-зона проходит через длину волны лазера при $\theta = 35^\circ$. В результате спектр КР от МС сначала увеличивается, проходя через максимум при $\theta = 35^\circ$, а затем уменьшается (рис. 13г).

В данном разделе также изучаются свойства композитных пленок типа ФК-металлические наночастицы и особенности возникающего в них гигантского комбинационного рассеяния. Для изучения влияния стоп-зоны на величину ГКР были изготовлены различные по составу композитные пленки ФК; ЕТРТА/Au, SiO₂/Au и SiO₂/Ag с разным спектральным положением фотонной стоп-зоны.

Композитные пленки ФК на основе ЕТРТА/Au

Наночастицы Au внедряли в поры инвертированного опала из ЕТРТА путем многократной пропитки пленок коллоидном растворе золота по методике, схема которой показана на рис. 14а. Наночастицы Au были синтезированы цитратным методом Туркевича. ПЭМ изображение синтезированных наночастиц приведено на рис. 14б.

Полученные наночастицы имели форму, близкую к сферической, со средним диаметром около 15 нм. Положение плазмонного пика при 520 нм (рис. 14в) характерно для наночастиц Au размером менее 25 нм.

На рис. 14 г показаны РЭМ-изображения поперечного скола для одной из композитной пленок из ЕТРТА/Au при съемке во вторичных (детектор SE2) и обратно-отраженных электронах (детектор ESB).

Кластеры, состоящие из нескольких наночастиц золота, видны в виде белых точек на нижней картинке (рис. 14г). Основная часть наночастиц сконцентрирована в пределах двухмикронного слоя под поверхностью. Дальнейшая пропитка не приводит к равномерному распределению наночастиц по толщине пленок. Повторять более 30 циклов пропитки и просушки нецелесообразно, так как

начинается деградация фотонно - кристаллических свойств образцов, однако достигаемая при этом концентрация наночастиц

золота оказывается достаточно для начала их кластеризации. Кластеризацию наночастиц золота контролировали с помощью спектров пропускания. На рис. 15а показаны спектры пропускания, снятые для трех разных образцов под нормальным углом к поверхности до (сплошные линии) и после 30 циклов пропитки коллоидным раствором золота (пунктирные линии) с последующей сушкой на воздухе. Основные характеристики композитных пленок (положение фотонной стоп-зоны, период, толщина пленок и поверхностная концентрация Au) приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характерные параметры композитных пленок из ЕТРТА/Au.

Номер образца	Длина волны минимума пропускания в инвертированном ФК, нм	Поверхностная концентрация золота после 30 циклов пропитки, мкг/мм ²	Толщина пленки инвертированно-го 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	437	0.583 ± 0.012	5.08 ± 0.04	0.05	0.03
2	540	0.564 ± 0.010	3.11 ± 0.02	1	1
3	596	0.57 ± 0.012	3.67 ± 0.03	0.182	0.15

Концентрация золота в пленках определяли методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой. Глубокие провалы в спектрах пропускания связаны с первой фотонной стоп-зоной. Как известно, ГКР особенно эффективен, если сигнал

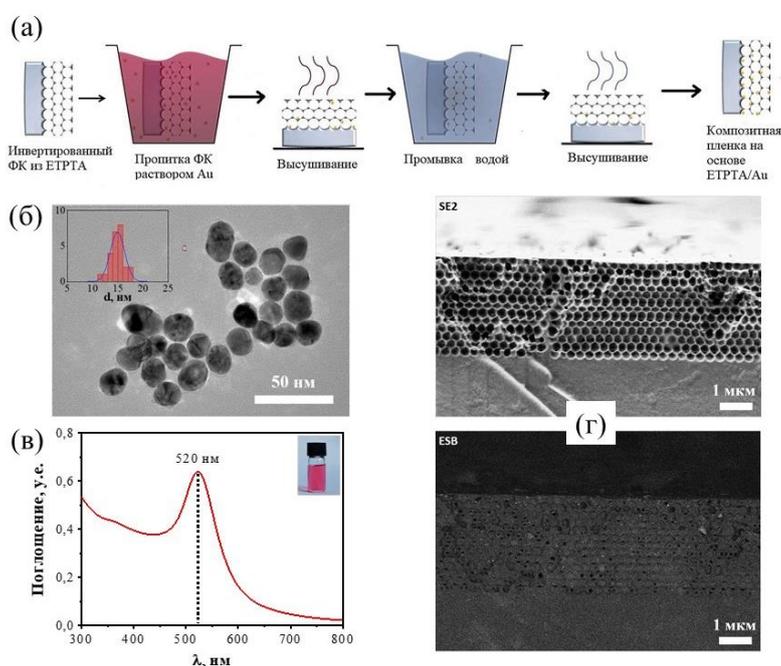


Рис. 14. (а) Схема получения ЕТРТА/Au; (б) ПЭМ изображение и (в) спектр поглощение наночастиц Au; (г) РЭМ изображение поперечного скола пленка ЕТРТА/Au.

поступает из «горячих» точек между наночастицами металлов, 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,

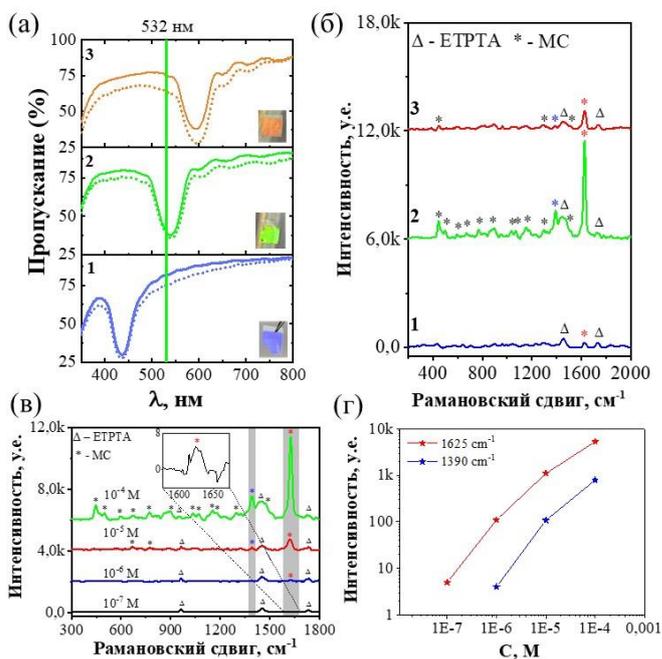


Рис. 15. (а) Спектры пропускания композитных пленок номер 1, 2 и 3 до и после введения красителя; (б) Спектр ГКР от МС, введенного в образцы 1, 2 и 3 из раствора с $C = 10^{-4}$ М; (в) спектры ГКР после введения МС в образец 2 из растворов с разной концентрацией; (г) концентрационные зависимости высоты основных пиков ГКР для образца 2.

образца сравнения (0.2 М раствор МС) была получена оценка $EF \sim 10^5$ по формуле $EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_0/N_0}$; где N_{SERS} и N_0 - среднее число молекул в области рассеяния для ГКР подложек и эталонного образца, а I_{SERS} и I_0 – интенсивность КР самого интенсивного пика красителя (1625 cm^{-1}) для образца 2 (ГКР) и образца сравнения, соответственно. Интенсивности комбинационных пиков (1625 и 1390 cm^{-1}) для образца 2 в зависимости от концентрации МС показаны на рис. 15г. Эти зависимости не сильно отличаются от линейных, что может быть удобно для ГКР-детектирования красителя.

ФК пленки из композитных частиц SiO_2/Au и SiO_2/Ag

В рамках данной работы были синтезированы композитные сферические частицы состава SiO_2/Au и SiO_2/Ag . Схема синтеза композитных частиц и получение ФК из них показано на рис. 16а. 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. 16 (б-в) соответственно. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения валентных колебаний N-H связей в области 1725 cm^{-1} и связей C=N при 1650 cm^{-1} . Двойные пики около 2925 cm^{-1} и 2851 cm^{-1}

относятся к $-CH_2-$ группам из аптамеров. Также в спектре SiO_2-NH_2 можно заметить небольшое плечо при 880 см^{-1} , которое отвечает за колебания связи Si-C. Адсорбция азота использовалась для качественного анализа изменения свойств поверхности при модификации частиц SiO_2 с помощью APTES. РЭМ изображение композитных сферических частиц SiO_2/Au , полученных при оптимальном значении добавляемого восстановителя - $NaBH_4$, показано на рис. 16г (на вставке выделена область, захватывающая одну частицу). На рис. 16д показана рентгенограмма синтезированных композитных частиц SiO_2/Au . Средний размер наночастиц золота, осажденных на поверхности SiO_2 , составляет 12 ± 3 нм. По сравнению с частицами SiO_2 , дзета-потенциалы коллоидных частиц SiO_2-NH_2 изменились с -46 мВ до 15 мВ. Затем после осаждения наночастиц золота на поверхности модифицированных частиц SiO_2-NH_2 поверхностный заряд частиц изменился до -29 мВ. После успешного синтеза частиц SiO_2/Au методом вертикального осаждения были получены ФК на их основе. Были получены ФК с разным положением фотонной стоп-зоны (484, 554 и 612 нм). В случае опаловых ФК из композитных частиц с золотом КР света может быть усилено за счет фотонной стоп-зоны примерно в 2-3 раза.

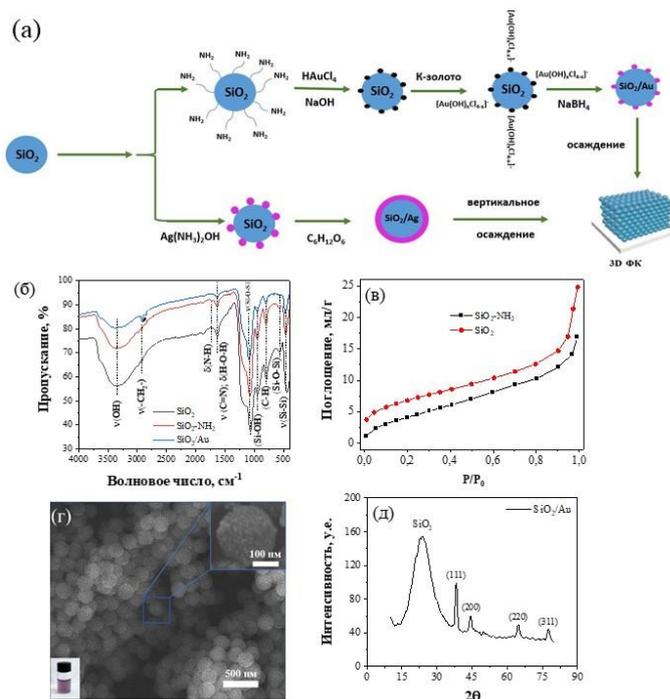


Рис. 16. (а) Схема синтеза ФК на основе композитных частиц SiO_2/Au и SiO_2/Ag ; (б) ИК спектры и (в) Адсорбция азота до и после модификации $-NH_2$; (г) РЭМ изображение и (д) РФА анализ полученных частиц SiO_2/Au .

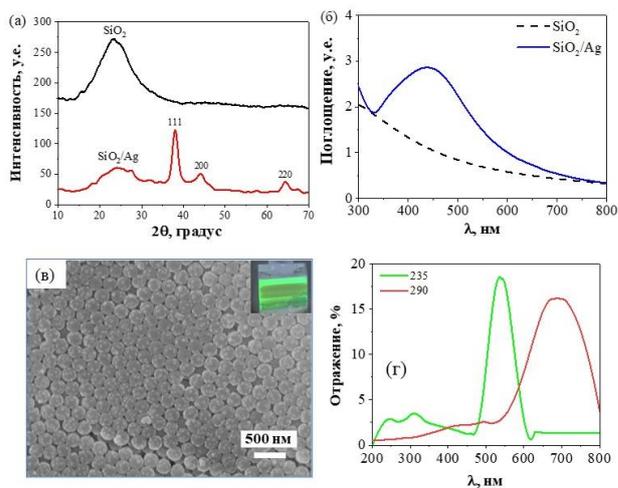


Рис. 17. (а) РФА частиц SiO_2 и SiO_2/Ag ; (б) спектр поглощения SiO_2 и SiO_2/Ag ; (в) РЭМ изображение поверхности и (г) спектры отражения ФК, полученных из SiO_2/Ag .

Было установлено, что для композитной пленки SiO_2/Au , для которой фотонная стоп-зона совпала с длиной волны лазерного излучения, коэффициент усиления ГКР равен примерно $6 \cdot 10^4$.

Нанокompозитные частицы на основе SiO_2/Ag были синтезированы по схеме, которая показано на рис. 16а, путем восстановления аммиачного комплекса серебра на поверхности частиц кремнезема. Образование металлического серебра было подтверждено методом рентгенофазового анализа (рис. 17а). Спектры поглощения коллоидного раствора частиц SiO_2 и нанокompозитных частиц SiO_2/Ag показаны на рис. 17б. Коллоидные частицы SiO_2 с

гладкой поверхностью не имеют максимума в спектре поглощения света в диапазоне от 300 нм до 800 нм, в то время как нанокompозитные частицы SiO₂/Ag имеют полосу поглощения около 438 нм из-за возбуждения плазмонного резонанса, связанного с наночастицами серебра на поверхности SiO₂. РЭМ изображение поверхности одного из полученных ФК из композитных частиц SiO₂/Ag показано на рис. 17в. Все частицы имеют сферическую форму, а их средний диаметр составляет около 235 нм. Длины волн пика отражения для композитных пленок ФК, состоящих из сферических частиц SiO₂/Ag разных диаметров (235 и 290 нм), были равны 536 и 688 нм, соответственно (рис. 17г). Было обнаружено, что пленки ФК из композитных частиц SiO₂/Ag, имеющие фотонную стоп-зону при $\lambda = 536$ нм, показали более высокий сигнал ГКР по сравнению с образцом, где стоп-зона расположена при $\lambda = 688$ нм. При измерении ГКР длина волны лазера была равна 532 нм и располагалась близко к центру стоп-зоны первого образца ($\lambda_{с.з.} = 536$ нм). Дополнительное усиление за счет фотонной стоп-зоны было примерно в 2-3 раза.

3.4. Миниатюризация фотонно-кристаллических сенсоров

Метод, основанный на прерывистом, скачкообразном движении мениска при вертикальном осаждении позволяет получать микроструктурированные образцы с периодом порядка 100-300 мкм в одном и двух направлениях (одно- и двумерные матрицы). Метод получения показан на рис. 18а. Каждая полоска в рис. 18а обладает фотонно-кристаллическими свойствами, поскольку 7-8 слоев достаточно для обеспечения брэгговской дифракции света. На рис. 18г наращивание толщины слоев начинается из координаты $x = -50$ мкм и заканчивается при $x = 50$ мкм, когда мениск отрывается. Реализация периодического скачкообразного движения мениска позволила нам в итоге получить структурированные пленки. Период структур (расстояние между двумя полосками) не зависит от концентрации коллоидного раствора в пределах от 0.2 до 0.8 г/л, но с ростом температуры осаждения был выявлен рост периода полосчатых структур. Его анализ показал, что период полосчатых структур линейно растет с ростом скорости испарения коллоидного раствора. Кроме полосчатых ФК (рис. 18б) также можно получать двумерные матрицы ФК (по схеме, показанной на рис. 18а). Двумерные матрицы ФК имеют параллельные полоски ФК сразу в двух направлениях (рис. 18в). На рис. 18д показано изображение лазерно-интерференционного микроскопа для небольшого участка пересечения двух

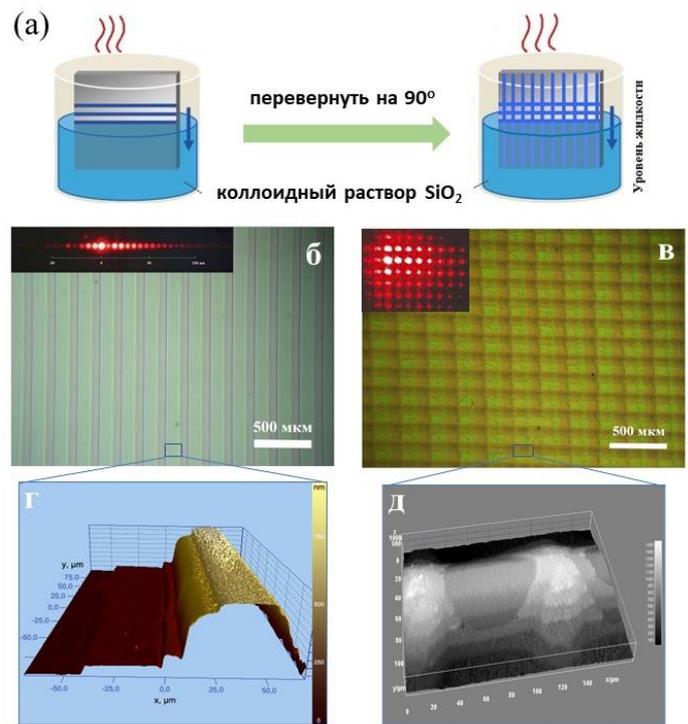
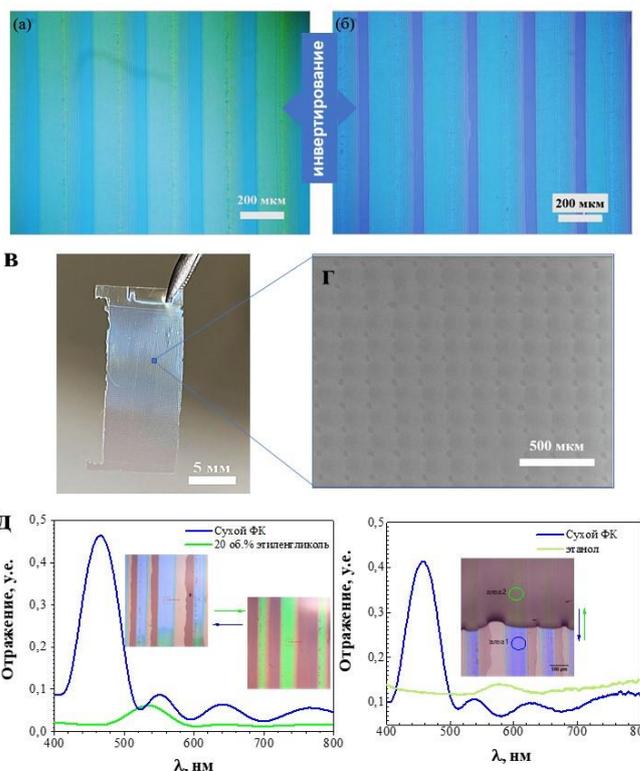


Рис. 18. (а) Схема получения 1D и 2D матрицы ФК; (б-в) оптические и (г-д) лазерно-интерференционные фотографии одно- и двумерных матриц ФК.

перпендикулярных полосок ФК. Периодичность в двух направлениях доказывается методом лазерной дифракции (вставка рис. 18в).

Поскольку полоски из осевших частиц SiO_2 на стеклянной подложке механически очень непрочные, нами было проведено инвертирование данных полосчатых ФК с помощью фоторезиста ЕТРТА теплплатным методом (по схеме, указанной на рис. 5а).

На рис. 19а и 19б приведены фотографии оптической микроскопии полосчатых ФК до и после инвертирования фоторезистом ЕТРТА. Инвертированная полосчатая структура также должна обладать лучшими оптическими свойствами, как это уже было продемонстрировано в случае непрерывных пленок, поскольку показатель преломления ЕТРТА больше, чем показатель преломления аморфного SiO_2 . По нашим расчетам, показатель преломления ЕТРТА равен примерно 1.67, т.е. полосчатые ФК из ЕТРТА являются более контрастными, чем опаловые полосчатые ФК из SiO_2 (показатель преломления аморфных частиц SiO_2 заведомо меньше, чем величина в 1.45 для кремнезема). Изменение цвета полосок до и после инвертирования связано со смещением спектрального положения фотонной стоп-зоны в синюю область за счет уменьшения значения эффективного показателя преломления согласно закону Брэгга-Снелла. На рис. 19в



показана фотография инвертированной двумерной матрицы ФК из ЕТРТА, полученной из образца–темплата, приведенного на рис. 18в. Как можно заметить, пленка слегка отражает сине-голубоватый свет, что связано с фотонной стоп-зоной в двумерных полосках. На рис. 19г показано РЭМ изображение поверхности двумерной матрицы инвертированного ФК из ЕТРТА.

Сенсорные свойства полученных полосчатых ФК были изучены путём их погружения в различные спирты. Было показано, что полосчатые ФК принципиально могут быть применены в качестве микросенсоров для определения состава водно-спиртовых смесей. Спектры отражения одного из полученных инвертированных полосчатых ФК после накапывания на него разных жидкостей, таких как 20 об. % этиленгликоль и этанол, приведены на рис. 19д. В обоих случаях наблюдается красное смещение фотонной стоп-зоны, которые связано с увеличением значения эффективного показателя преломления. Величина смещения (для 20% этиленгликоля меньше, чем для

Рис. 19. (а-б) Микрофотография полосчатых пленок из SiO_2 и ЕТРТА соответственно; (в-г) фотография и РЭМ изображение поверхности двумерной матрицы ФК из ЕТРТА; (д) Сенсорный отклик фотонной стоп-зоны полосчатых ФК при пропитке водно-спиртовыми смесями.

этанола) примерно соответствует данным, полученным нами ранее для сплошных инвертированных ФК пленок из ЕТРТА.

4. 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 синего) 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 °С; 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Yablonovitch, Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 2059
2. C. Fenzl, T. Hirsch, and O.S. Wolfbeis, Photonic Crystals for Chemical Sensing and Biosensing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 3318
3. С.О. Климонский, Т. Бахия, А.В. Кнотько, А.В. Лукашин, Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO₂ и пленок коллоидных кристаллов на их основе, *Доклады Академии Наук*, 2014, 457, 50
4. P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, and V.L. Colvin, Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 8, 2132

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. **M. Ashurov**, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, Surface-enhanced Raman scattering in ЕТРТА inverse photonic crystals with gold nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 20275 – 20282; (**IF** = 3.7)
2. **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;
переводная версия (eng): *Inorg. Mat.: Appl. Research*, 2021, 12, 915 – 921; (**IF** = 0.72)
3. **M. Ashurov**, A. Baranchikov, S. Klimonsky, Photonic crystal enhancement of Raman scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 9630 — 9636; (**IF** = 3.7)
4. **M. Ashurov**, V. Gorelik, K. Napolskii and S. Klimonsky, Anodic alumina photonic crystals as refractive index sensors for controlling the composition of liquid mixtures, *Photonic Sensors*, 2020, 10, pp. 147-154; (**IF** = 2.4)
5. **M.S. Ashurov**, E.A. Eremina, B.A. Abdusatorov, S.O. Klimonsky, Synthesis of SiO₂@Ag core-shell photonic crystals for SERS application, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, 1410, 012165 (1-5); (**IF** = 0.65)
6. **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 (1-7); (**IF** = 2.6)

Благодарности

Автор хотел бы поблагодарить руководство Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова: академика Солнцева К.А., д.х.н. Кнотько 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. Путляеву 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., Икрами С.А., Абдусаторову Б.А., Насриддинову А.Ф. 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.