

МЕХАНИЗМ СПЕКТРАЛЬНЫХ СДВИГОВ В МАТЕРИАЛАХ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. Козлов^{1,@}, доцент, С.Д. Абдуллаев¹, аспирант, И.А. Грицкова¹, профессор, А.В. Иванов², доцент, В.Р. Флид¹, зав. кафедрой, А.Н. Корешкова², студент

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

Кафедра физики

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: anar42@yandex.ru

Проведены эксперименты по формированию фотонных кристаллов (ФК) на двух видах подложек. Проанализирован спектральный сдвиг отраженного излучения от структуры ФК, с нанесенным на него покрытием. Даны предварительные оценки оптических параметров, характеризующих структуру ФК.

Ключевые слова: фотонный кристалл, полистирольные микросферы, спектральный сдвиг, брэгговское отражение.

SPECTRAL SHIFT FORMATION MECHANISMS IN CHEMICAL SENSOR MATERIALS BASED ON PHOTONIC CRYSTALS

A.A. Kozlov^{1,@}, S.D. Abdullaev¹, I.A. Gritskova¹, A.V. Ivanov², V.R. Flid¹, A.N. Koreshkova²

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991 Russia

@ Corresponding author e-mail: anar42@yandex.ru

Photonic crystals are fabricated on two different substrates. The first structure consists of a PDMS-covered photonic crystal which is deposited on a PTFE film. The other one consists of a PDMS-covered photonic crystal which is deposited on a glass surface. Diffuse reflective spectra of both structures were analyzed. It was found that spectral shift induced by adding of the organic compound on a PDMS layer occurs only in the first structure. Estimations indicate the connection of diffuse spectral shifts with the effective refractive index and lattice parameter changing.

Keywords: photonic crystal, polystyrene microsphere, spectral shift, Bragg reflection.

1. Введение

Датчики селективного определения веществ в сложных смесях имеют большое значение в химической промышленности, экологии, медицине и других областях. В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с разработкой химических сенсоров. Одним из таких сенсоров являются структуры, так называемые «фотонные кристаллы» (ФК),

представляющие собой упорядоченные системы, меняющие свои оптические свойства при отражении «белого света» от их поверхности [1-4]. Одним из способов формирования таких ФК является самоорганизация из коллоидных частиц, в частности, полимерных микросфер [5]. В этом случае кристалл получается в результате испарения жидкой фазы при нанесении капли суспензии из полимерных микросфер на поверхность подложки.

Оптические спектры проходящего и отраженного излучения в ФК имеют ряд максимумов, образующихся в результате дифракции и интерференции света на микросферах, составляющих упаковку ФК. В качестве источника выбирают белый свет солнечного излучения или свет схожего спектрального состава от специальных ламп. В этом случае длина волны таких резонансов определяется из условия дифракции Брэгга и может быть записана как [6]

$$\lambda_B = 2d\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1)$$

где λ_B – длина волны дифракции резонансного излучения, d – период решетки структуры ФК, n_{eff} – эффективный показатель преломления, θ – угол падения. Квадрат эффективного показателя преломления n_{eff}^2 в сложной среде определяется через параметры, характеризующие степень заполнения среды различными веществами f_p и показателями преломления соответствующих веществ:

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 + \dots + f_m n_m^2 \quad (2)$$

Для получения отраженного света в видимой области выбираются микросферы с размерами в сотни нанометров и узким распределением частиц по диаметру. В капле полимерной суспензии, из-за малой массы, частицы совершают непрерывное броуновское движение. При этом, если скорость испарения жидкости превышает скорость седиментации полимерных частиц [7], то на границе испаряющегося слоя жидкость – воздух начинает формироваться упорядоченная структура из этих частиц. После испарения жидкости на подложке образуется самоорганизованная структура из микросфер, представляющая собой многослойную упаковку. В большинстве случаев это гранецентрированная кубическая структура [8]. Вид этой структуры представлен на рис. 1 в виде фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) [9].

При этом сами микросферы, а также способы нанесения их на подложку, выбор типа подложки чрезвычайно сильно влияют на формирование конечной структуры ФК, а, значит, и на его оптические свойства. В ряде работ [10–13] было показано, что частицы, формирующие отраженный свет в видимом излучении, не обязательно должны быть прозрачны для этого излучения. Так, например, в работе [14] элементами ФК, отражающего свет в зеленой области спектра, являлись частицы кремния с размерами несколько сотен нанометров.

Для формирования химического сенсора ФК закрывается полимерным материалом, который способен к набуханию в определенных растворителях. Например, для анализа органических, неполярных

растворителей, таких как толуол, бензол, *n*-гексан, в качестве полимерного материала может использоваться сшитая эластомерная пленка, полученная из полидиметилсилоксана (ПДМС). Если неполярный растворитель, такой как толуол, в виде капли или паров проникает через поверхность в полидиметилсилоксан, то, последний, набухая, пропускает толуол к упаковке ФК. При этом в упаковке могут происходить ряд процессов. Во-первых, происходит набухание самих полимерных микросфер. Во-вторых, в зависимости от материала, может происходить адгезия ПМ к подложке, что нежелательно для последующего смещения спектральных характеристик отраженного излучения. С этой точки зрения, необходимо выбирать подложку, позволяющую ПМ при набухании самого ФК свободно перемещаться по ней. В этом случае спектр отраженного излучения, образованного вследствие интерференции дифрагированного излучения в слоях ФК, смещается в более длинноволновую, «красную» область.

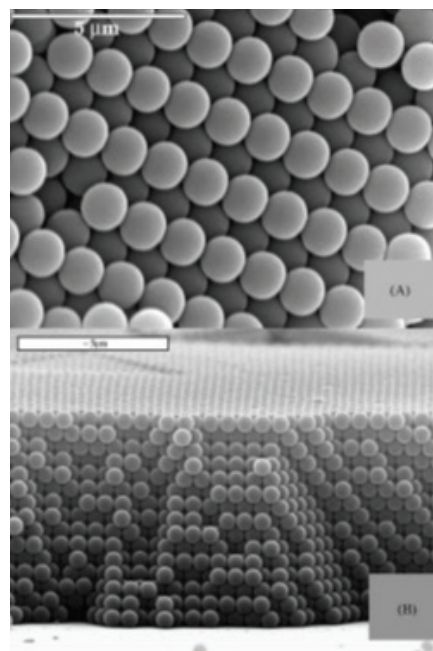


Рис. 1. (А) СЭМ-изображение плоскости (110) среза коллоидного кристалла из кремниевых микросфер с размерами частиц 1260 нм. (В) Тонкая пленка опала из латексных микросфер размером 620 нм. Структура представляет собой гранецентрированную кубическую упаковку [9].

Для разработки датчиков, работающих на подобных принципах, необходимо понять процессы, приводящие как образованию структур фотонных кристаллов, так и механизмы, формирующие спектральный сдвиг отраженного и проходящего излучения при воздействии на датчик веществ, вызывающих набухание ФК.

Целью настоящей работы является проведение экспериментов, позволяющих сделать предположе-

ние о механизмах, вызывающих спектральный сдвиг отраженного излучения ФК, окруженного органическим носителем при прохождении паров толуола через него.

2. Приборы и материалы

2.1. Предметное стекло (Menzel glaser);

2.2. Водная 10% суспензия из полистирольных микросфер, стабилизированных α,ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]-олигодиметилсилоксаном (ПДМС – ПЭО), диаметром 232–236 нм;

2.3. Полидиметилсилоксан (ПДМС) – марка (Sylgard184 silicone elastomer kit; Dow corning). Состоит из двух компонентов: Sylgard184 base и Sylgard184 curing agent в соотношении 10:1. После смешивания компонентов и вакуумирования для удаления пузырьков воздуха, смесь наносится на поверхность. Твердая пленка из ПДМС образуется после отверждения смеси;

2.4. Текстура представляет собой фторопластовую макропористую пленку толщиной ~0.1 мм;

2.5. Оптический микроскоп: Микроскоп МИКРОМЕД 1 вар. 3-20 предназначен для наблюдения объектов в проходящем свете с линейным увеличением $\beta = 64^{\times}, 160^{\times}, 640^{\times}, 1600^{\times}$ по методу светлого поля с видеокамерой DCM-130, позволяющей наблюдать за изображением на экране компьютерного монитора. Входящее в комплект со стандартным программным обеспечением «Scopetek» включает в себя стандартные инструменты обработки изображений.

2.6. Сканирующий денситометр CS-9001PC («Shimadzu», Япония) позволяет проводить двумер-

ное сканирование образцов с использованием метода «летающего пятна».

Регистрация интенсивности поглощения осуществляется в режимах пропускания и отражения. Возможно измерение при двух значениях длин волн.

2.7. Malvern Nano ZS: Основан на динамическом рассеянии света, позволяет определять размер, зета-потенциал и молекулярный вес частиц или молекул, помещенных в жидкую среду. Кроме того, позволяет исследовать распределение частиц по размерам.

3. Экспериментальная часть

Система ПДМС – Фотонный кристалл – Фторопластовая пленка – ПДМС – Стекло

Каплю полимерной суспензии равномерно наносят на фторопластовую подложку. После высыхания при комнатной температуре на подложке образуется фотонный кристалл. Структура на рис. 2а была приготовлена следующим образом: сначала на стекло наносится тонким слоем ~2 мм жидкий ПДМС, далее на полимерную подложку наносится пленка с фотонным кристаллом, а после этого на фотонный кристалл наносится покровный слой жидкого ПДМС. Общая толщина получившейся системы составляет менее 3 мм. Полученная структура ставится в нагревательную печь на 30 мин при температуре 80°C.

После остывания образца, на его поверхность наносится капля толуола. При этом в течение минуты происходит видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения из зеленой области в красную, как это показано на рис. 2б.

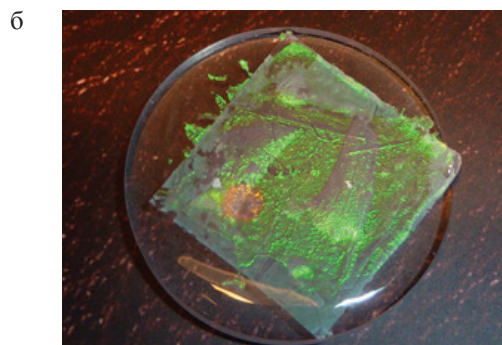
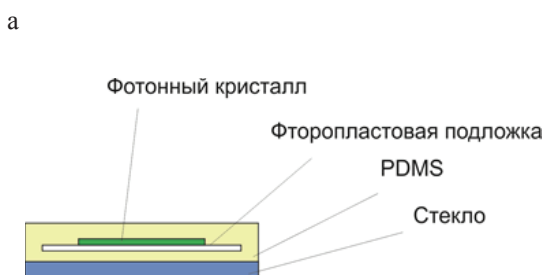


Рис. 2. а) Фотонный кристалл из ПМ, нанесенный на подложку из фторопласта, прикрепленную к покровному стеклу и закрытый сверху ПДМС. Сверху ПДМС нанесена капля толуола. б) Фотография образца: видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения из зеленой области в красную.

Результаты изменения спектра при нанесении толуола на поверхность ПДМС приведены на рис. 3а,б. Эксперименты проводились на сканирующем денситометре CS-9001PC («Shimadzu», Япония).

На рис. 3а представлен спектр диффузного отражения непосредственно после нанесения толуола на поверхность слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка. На рис. 3б представлен спектр диффузного отражения через 15 мин после диффузного проник-

новения толуола внутрь слоя ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка. На рис. 3б заметно образование пика с длиной волны 620 нм, характеризующего смещение диффузного спектра в «красную» область.

Структура, представленная на рис. 4, изготовлена аналогичным образом, как показано на рис. 2а, за исключением того, что структура фотонного кристалла сформирована на стекле, без фторопластовой текстуры, а также нижнего слоя ПДМС.

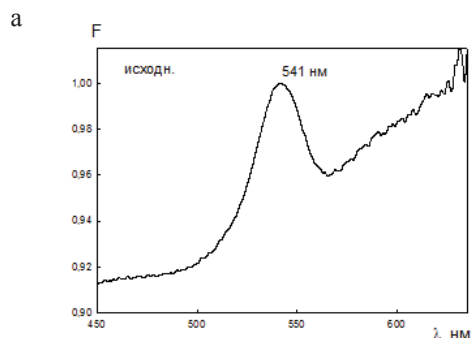


Рис. 3а. Спектр диффузного отражения непосредственно после нанесения толуола на поверхность слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка.

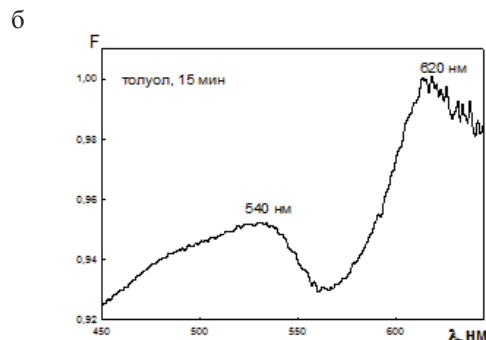


Рис. 3б. Спектр диффузного отражения через 15 мин после диффузного проникновения толуола внутрь слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка.

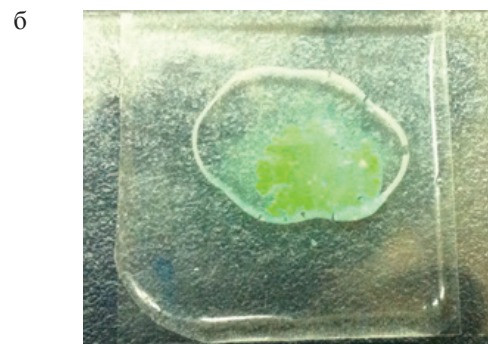
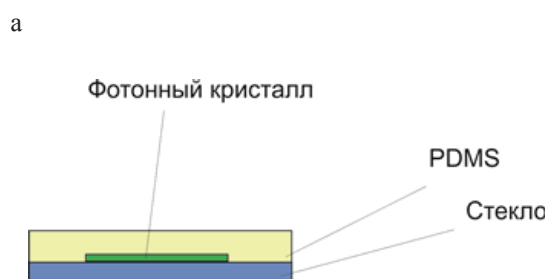


Рис. 4. а) Фотонный кристалл из ПМ, нанесенный на покровное стекло и закрытый сверху ПДМС. Конструкция помещена на предметное стекло с каплей толуола. б) Фотография образца: отсутствует видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения, сохраняя зеленый цвет.

Предварительные эксперименты показывают, что спектр диффузного отражения света от поверхности фотонного кристалла не меняется и остается в зеленой области, как и до нанесения толуола на поверхность ПДМС.

4. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты экспериментов дают основание полагать, что материал ПДМС в обоих случаях является органическим носителем, позволяющим парам толуола диффундировать в фотонный кристалл. Далее, толуол проникает в ФК. Поскольку материал полистирольных микросфер является проницаемым для толуола, то в его порах ПС микросферы набухают [15]. В первом эксперименте толуол, проникая через ПДМС, проходит через отверстия между микросферами в структуре фотонного кристалла. Однако из-за отсутствия смачивания взаимодействия поверхности полистирольных микросфер с фторопластовой подложкой не происходит. Во втором эксперименте, набухая, ПС-микросферы, вследствие адгезии, прикрепляются к поверхности стекла, что препятствует перемещению фотонного кристалла в

целом по плоской поверхности стекла. Напротив, в первом эксперименте пары толуола, доходя до ГЦК-упаковки фотонного кристалла, осуществляют как набухание самих микросфер, так и расширение самой конструкции фотонного кристалла в целом. При этом происходит увеличение расстояния между центрами микросфер, составляющих период дифракционной решетки. Кроме того, проникновение толуола в поры между микросферами приводит к изменению эффективного показателя преломления ФК. Все это ведет к изменению длины волны резонансного брэгговского отражения. Это проявляется в спектральном сдвиге диффузного отражения света от внешних и внутренних слоев фотонного кристалла.

Можно сделать попытку оценить расстояние между центрами полистирольных микросфер, образующих ФК, вследствие влияния толуола на структуру ФК, изображенную на рис. 1. Выделяя из нее один элемент периодической структуры, можно сделать оценку величины эффективного показателя преломления по формуле (2). Сам элемент структуры ФК может быть представлен в виде, изображенном на рис. 5.

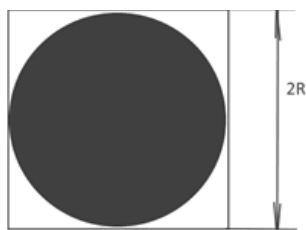


Рис. 5. Элемент кубической структуры, представленной на рис. 1.

Для этой структуры отношение площади микросферы к площади элемента периода кубической упаковки можно определить как:

$$f_1 = \frac{\pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4}.$$

Показатель преломления поверхности полистирольных микросфер, образующих ФК, с нанесенной структурой из ПДМС – ПЭО [16] для видимой области спектра можно принять в виде оценки как $n_1 \cong 1.4$. Остальная часть площади

$$f_2 = 1 - \frac{\pi}{4}$$

имеет показатель преломления $n_2 = 1.0$. Тогда, квадрат эффективного показателя преломления

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 = \frac{\pi}{4} (1.4)^2 + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) (1.0)^2 = 1.754$$

При угле падения $\theta = 45^\circ$, длина волны резонансного рассеяния Брэгга определяется как

$$\lambda_B = 2 \cdot 230 \sqrt{1.754 - 0.5} \cong 515 \text{ нм}.$$

При попадании толуола с показателем преломления в видимой области $n_1 \cong 1.50$ [17] в поры между соседними микросферами показатель преломления

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 = \frac{\pi}{4} (1.4)^2 + (1.5)^2 = 2.022.$$

При одинаковом угле падения получается свет с длиной волны $\lambda_B = 567$ нм, что соответствует спектру в желтой области, и не согласуется с экспериментальными данными (рис. 3б). В этом случае остается предположить, что спектральный сдвиг в области $\lambda_B = 620$ нм обусловлен изменением периода d фотонного кристалла. Можно подсчитать, что при заполнении толуолом пор в гранцентрированной кубической структуре ФК период решетки будет равным $620 = 2 \cdot d \sqrt{2.022 - 0.5}$. Его величина составит 251.3 нм. Значит, расстояния между центрами соседних микросфер увеличиваются на 20 нм. Однако остается вопрос о процессах, приводящих к изменению этих расстояний. Они могут быть вызваны, например, набуханием микросфер при взаимодействии с толуолом, и (или) возможной пере-

стройкой структуры ФК, приводящей к изменению расстояний между микросферами.

5. Заключение

Проведены эксперименты с образованием структуры ФК из полистирольных микросфер диаметром $d = 232\text{--}236$ нм на различных типах подложек. В качестве подложки использовалась поверхность покровного стекла, а также текстура из фторопласта. Показано, что спектральный сдвиг из зеленой области спектра ($\lambda = 530\text{--}540$ нм) в красную ($\lambda = 620\text{--}640$ нм) возникает только при отсутствии взаимодействия поверхности полистирольных микросфер с поверхностью подложки (фторопласта) и не возникает при образовании ФК на поверхности стекла. Исследованы спектры диффузного отражения в матрицах, образованных из фотонных кристаллов, с нанесенными на них покрытиями из материалов, проницаемых для исследуемого вещества. В наших экспериментах матрица состояла из ПДМС – ФК – подложки, а наносимое вещество – толуол.

Проведены оценки изменения эффективного показателя преломления n_{eff} и периода решетки d фотонного кристалла, приводящие к спектральному сдвигу брэгговского отраженного излучения. При этом остаются вопросы о механизмах отражения света от ФК и изменения периода его решетки.

Данные эксперименты подтверждают возможность получения химических сенсоров на основе ФК для детектирования веществ по спектральному сдвигу отраженного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта УМНИК № 0014967.

Список литературы:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Sensors 2012. V. 12. P. 16954–16963.
2. Ben-Moshe M., Alexeev V.L., Asher S.A. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5149–5157.
3. Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 8382–8386.
4. Asher S.A., Petcu S.F., Chad E., Reese Ch. E., Lin M. X., Finegold D. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 632–638.
5. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher A.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
6. Maka T., Chigrin D.N., Romanov S.G., C.M. Sotomayor Torres // Progress In Electromagnetics Research. 2003. V. 41. P. 307–335.
7. Brewer D.D., Allen J., Miller M.R., de Santos J.M., Kumar S., Norris D.J., Tsapatsis M., Scriven L.E. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 13683–13693.
8. Kesavamoorthy R., Rajalakshmi M., Babu R.C.

// J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 7149–7161.
 9. Meseguer F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 270-271. P. 1–7.
 10. Mi'guez H., Lo'pez C., Meseguer F., Blanco A., Va'zquez L., Mayoral R., Ocan'a M. Forne's V., Mifsud A. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71 (9). P. 1148–1150.
 11. Luo J., Qu D., Tikhonov A., Bohn J., Asher S.A. // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 345. P. 131–137.
 12. Cipelletti L., Ramos L. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. R253–R285.
 13. Sciortino F., Tartaglia P. // Adv. Phys. 2005. V. 54. P. 471–524.
 14. Wang L., Asher S.A. // Chem Mater. 2009. V. 21(19). P. 4608–4613.
 15. Боголицина А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 5. С. 339–341.
 16. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3696473.htm
 17. <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/toluene-center.html>

References:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Sensors 2012. V. 12. P. 16954–16963.
 2. Ben-Moshe M., Alexeev V.L., Asher S.A. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5149–5157.
 3. Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 8382–8386.
 4. Asher S.A., Petcu S.F., Chad E., Reese Ch. E., Lin M. X., Finegold D. // Anal. Bioanal. Chem. 2002.

V. 373. P. 632–638.
 5. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher A.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
 6. Maka T., Chigrin D.N., Romanov S.G., C.M. Sotomayor Torres // Progress In Electromagnetics Research. 2003. V. 41. P. 307–335.
 7. Brewer D.D., Allen J., Miller M.R., de Santos J.M., Kumar S., Norris D.J., Tsapatsis M., Scriven L.E. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 13683–13693.
 8. Kesavamoorthy R., Rajalakshmi M., Babu R.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 7149–7161.
 9. Meseguer F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 270-271. P. 1–7.
 10. Mi'guez H., Lo'pez C., Meseguer F., Blanco A., Va'zquez L., Mayoral R., Ocan'a M. Forne's V., Mifsud A. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71 (9). P. 1148–1150.
 11. Luo J., Qu D., Tikhonov A., Bohn J., Asher S.A. // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 345. P. 131–137.
 12. Cipelletti L., Ramos L. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. R253–R285.
 13. Sciortino F., Tartaglia P. // Adv. Phys. 2005. V. 54. P. 471–524.
 14. Wang L., Asher S.A. // Chem Mater. 2009. V. 21(19). P. 4608–4613.
 15. Bogolicina A.K., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Moscow university chemistry bulletin. 2006. V. 47. № 5. P. 339–341.
 16. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3696473.htm
 17. <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/toluene-center.html>