

УДК 543.424.2

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2019 г. В. С. Горелик^{1,2, *}, Dongxue Bi^{1, 2}, Guang Tao Fei³, Shao Hui Xu³, Xu Dong Gao³

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 53

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1

³Key Laboratory of Materials Physics and Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology,
Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031 China

*e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.

После доработки 25.10.2018 г.

Принята к публикации 08.11.2018 г.

Установлены закономерности спектров комбинационного рассеяния света в нанокompозитных фотонных кристаллах, формируемых на основе опаловых матриц или анодного оксида алюминия, заполненных различными неорганическими соединениями. Выполнено сравнение спектров КР исходных неорганических соединений ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3 , KIO_3) и нанокompозитных фотонных кристаллов, поры которых заполнены неорганическими веществами. Выполненная работа открывает возможность для создания высокочувствительных сенсоров неорганических веществ при их введении в поры фотонных кристаллов на основе анализа спектров КР, усиленных в нанокompозитном фотонном кристалле.

Ключевые слова: сенсоры, комбинационное рассеяние, комбинационная опалесценция, фотонный кристалл, опаловая матрица, анодный оксид алюминия

DOI: 10.1134/S0002337X19040067

ВВЕДЕНИЕ

Для характеристики различных химических соединений весьма актуально создание высокочувствительных сенсоров. Перспективным методом анализа состава и структуры конденсированных сред является метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Главной трудностью при использовании этого метода является малая интенсивность КР. Для регистрации спектров КР необходимо достаточно большое количество вещества для анализа, длительные экспозиции и сравнительно высокие интенсивности возбуждающего излучения.

В настоящее время для повышения чувствительности анализа с использованием техники КР-спектроскопии применяется известная методика гигантского усиления КР (явление SERS [1–4]), основанная на резком возрастании интенсивности КР для молекул, расположенных вблизи наночастиц металлов. Однако реализация такого метода для неорганических кристаллов затруднена в связи с рядом его особенностей: деградацией наночастиц металлов из-за окисления; образованием больших металлических кластеров, для которых гигантское КР не проявляется, и др.

Другой метод для создания эффективных анализаторов и детекторов неорганических соединений может быть реализован на основе введения неорганических веществ в поры фотонных кристаллов. Как выяснилось в работах [5–7], интенсивность КР в веществе, введенном в поры фотонного кристалла, может аномально возрастать, если частота возбуждающего излучения приближается к краям соответствующих стоп-зон вследствие резкого увеличения плотности фотонных состояний (эффект фотонно-кристаллической комбинационной опалесценции). Возрастание интенсивности КР в неорганических веществах, введенных в поры фотонного кристалла, ожидается также в том случае, когда размеры неоднородностей фотонного кристалла сравнимы с длиной волны светового излучения. При этом оказывается возможной локализация фотонов из-за сильного светорассеяния в нанокompозитном фотонном кристалле.

Для повышения интенсивности КР весьма перспективными являются мезопористые фотонные кристаллы [8–15]: опаловые матрицы и одномерные фотонно-кристаллические пленки анодного оксида алюминия. Анализируемые неорга-

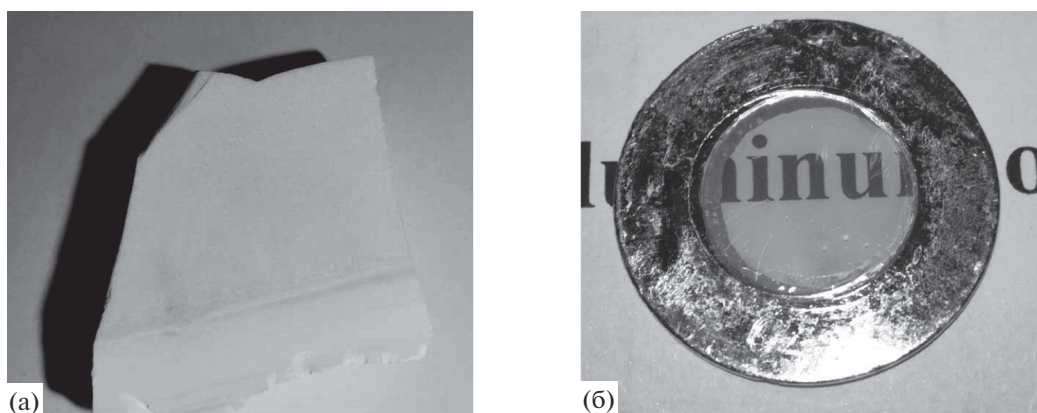


Рис. 1. Фотографии поверхности (111) исходных опаловых матриц SiO_2 (а) и поверхности роста одномерной фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия (б).

нические вещества могут быть введены в поры фотонного кристалла из раствора или расплава для последующего анализа их спектров КР. Кремнезем и оксид алюминия являются тугоплавкими, химически инертными и устойчивыми к интенсивному лазерному воздействию веществами. Соответственно, мезопористые искусственные опаловые матрицы и одномерные мезопористые фотонно-кристаллические пленки анодного оксида алюминия имеют ряд преимуществ перед другими типами фотонных кристаллов. Таким образом, практически важной является задача создания высокочувствительных сенсоров на основе мезопористых опаловых матриц и одномерных фотонно-кристаллических пленок анодного оксида алюминия.

Целью настоящей работы было создание высокочувствительных сенсоров неорганических соединений на основе анализа спектров КР света в нанокompозитных мезопористых опаловых матрицах и одномерных фотонно-кристаллических пленках анодного оксида алюминия, заполненных различными неорганическими соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вид поверхности роста опаловой матрицы и тонких (70–80 мкм) пластин анодного оксида алюминия, прозрачных в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах, показан на рис. 1. Искусственные опаловые матрицы (см. рис. 1а) состоят из шаровых глобул аморфного кварца (SiO_2) близких размеров, синтезированных модифицированным методом Штобера. Структура опаловых матриц представляет собой гранцентрированную кубическую решетку с характерным периодом в несколько сотен нанометров. Пористость (объемная доля полостей) в искусственных опалах может достигать $\eta_{\text{opal}} = 0.26$ [8–11]. На рис. 2а представлены электронные фотографии поверхности (111) искусственной опаловой матри-

цы. Аналогичные фотографии верхнего слоя и поперечного сечения фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия приведены на рис. 2б, 2в соответственно. Рост одномерных мезопористых фотонно-кристаллических пленок анодного оксида алюминия осуществляется на основе периодического изменения величины тока через электролит при травлении слоев оксида алюминия во время его анодирования [12–15]. По результатам анализа рис. 2а–2в были определены диаметры шаровых глобул исследуемого образца ($D = 250$ нм) и диаметры пор пленки анодного оксида алюминия ($d \approx 80$ нм). При этом пористость верхнего слоя одномерной фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия составляла 0.45, период кристаллической решетки фотонного кристалла был равен $a \approx 400$ нм.

Заполнение пор опаловых матриц неорганическими соединениями ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , KIO_3) проводилось путем пропитки водными растворами этих соединений с последующим испарением воды при нагревании образцов до 90°C . Аналогичным образом осуществлялось заполнение каналов анодного оксида алюминия водным раствором KIO_3 с последующим нагреванием образца до 90°C . В табл. 1 представлены параметры образцов, заполненных различными химическими соединениями. Видно, что количество вещества, введенного в поры фотонных кристаллов, составляло ~ 0.01 г, т.е. существенно меньше массы исходного фотонного кристалла (0.1–0.2 г).

Были зарегистрированы спектры отражения широкополосного излучения от поверхности исходных фотонных кристаллов, а также от образцов фотонных кристаллов, заполненных различными соединениями, по схеме, представленной на рис. 3а. При этом свет от галогенной лампы (1) подавался на световод (2). Образец фотонного кристалла (4) размещался на тефлоновой пластине (3). После отражения от поверхности образца

фотонного кристалла излучение по второму световоду (5) поступало на миниспектрометр (6), подключенный к компьютеру (7) для записи и обработки экспериментальных данных. Световое излучение направлялось перпендикулярно поверхности (111) опаловой матрицы в небольшом телесном угле. Пластины анодного оксида алюминия были фиксированы в алюминиевом держателе. При этом направление падающего излучения совпадало с ориентацией микроотверстий, формирующих фотонный кристалл, и было перпендикулярно плоскостям одномерного фотонного кристалла. Возбуждение и регистрация спектров КР исходных поликристаллов и нанокompозитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями, были выполнены на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 3б. При этом в качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер (1) с длиной волны генерации 785 нм со средней мощностью ~ 100 мВт. Лазерное излучение вводилось в световод (2) и зонд (3). С помощью линзы (5) это излучение фокусировалось на кювете с образцом (6). Возникающий в образце сигнал КР попадал на второй световод (8), фильтровался в фокусаторе (9) с помощью фотонного кристалла (11) и поступал на вход миниспектрометра (13) с многоэлементным приемником. Компьютер (14) был предназначен для цифровой обработки и накопления спектров КР. Спектральное разрешение при регистрации спектров составляло 1 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены зарегистрированные спектры отражения широкополосного излучения галогеновой лампы исходных фотонных кристаллов (кривые 1) и образцов, заполненных различными неорганическими соединениями (кривые 2). Как видно из рис. 4а–4в, в спектре отражения исходных опаловых матриц наблюдаются отчетливые полосы отражения (кривые 1) с максимумом интенсивности на длине волны 662 нм. Для заполненных неорганическими соединениями образцов наблюдается сдвиг полос отражения (кривые 2) в длинноволновую область. При этом длина волны максимума интенсивности полосы отражения оказалась близкой к длине волны возбуждающего излучения (785 нм). В случае исходной фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия максимум интенсивности полосы отражения (кривая 1) соответствовал длине волны 525 нм. При введении KIO_3 в наноканалы фотонно-кристаллической пленки эта полоса смещалась до 598 нм. Наблюдаемые пики интенсивности в обсуждаемых спектрах отражения соответствуют положениям стоп-зон фотонных кристаллов, т.е. областей сильного отражения

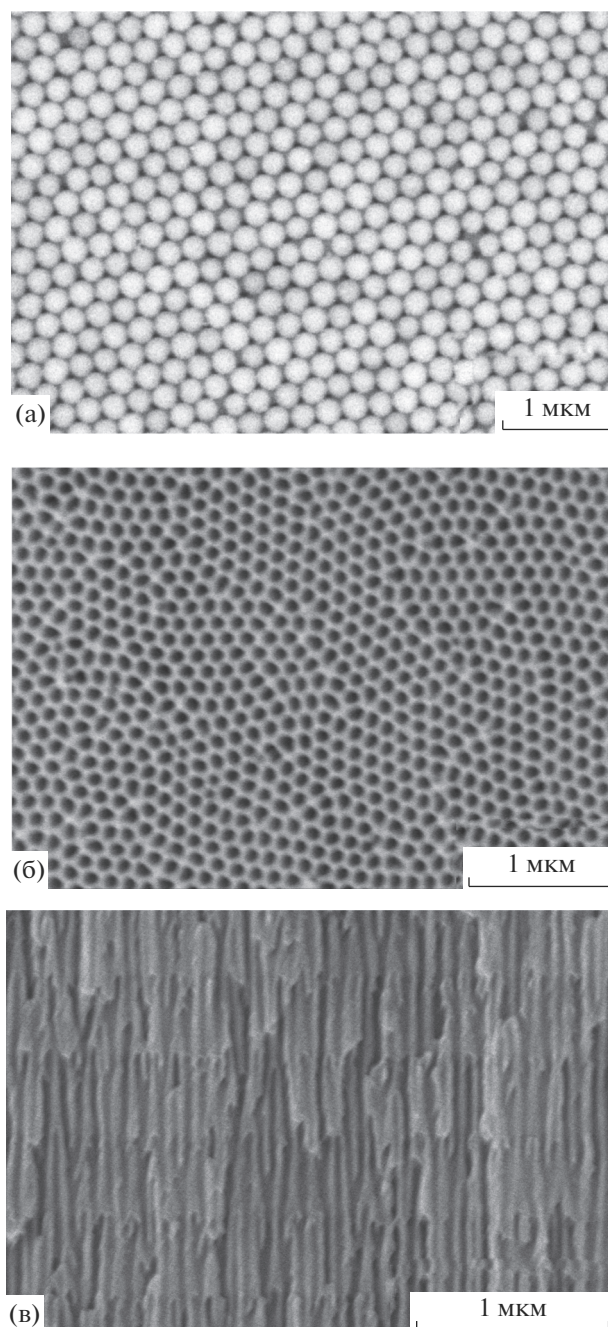


Рис. 2. Электронные фотографии поверхности (111) искусственной опаловой матрицы (а), верхнего слоя (б) и поперечного сечения одномерной мезопористой фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия (в).

электромагнитного излучения от поверхности фотонного кристалла. В табл. 2 представлены сведения об изменениях спектров отражения нанокompозитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями, относительно спектров отражения исходных фотонных кристаллов.

Таблица 1. Параметры исследуемых образцов

Образец	Поликристалл	m_0 , г	Δm , г	Заполнение, мас. %
Опаловая матрица	$K_2Cr_2O_7$	0.1911	0.0119	6.23
Опаловая матрица	CrO_3	0.1612	0.0075	4.65
Опаловая матрица	KIO_3	0.1312	0.0055	4.19
Одномерный фотонный кристалл анодного оксида алюминия	KIO_3	0.2053	0.0058	2.83

Примечание. m_0 — начальная масса образцов до заполнения; Δm — масса химических соединений, введенных в поры фотонных кристаллов.

На рис. 5 представлены нормированные спектры КР исходного поликристалла $K_2Cr_2O_7$ (рис. 5а) и аналогичного вещества, введенного в поры опаловой матрицы (рис. 5б), при экспозиции 200 с. Как видно из сравнения рис. 5а и 5б, спектр КР вещества, введенного в опал, практически не отличается от спектра исходного соединения $K_2Cr_2O_7$.

Небольшое различие наблюдается лишь в области $920\text{--}970\text{ см}^{-1}$. Отметим, что интенсивность спектра КР исходной опаловой матрицы оказывается существенно меньше интенсивности спектра КР неорганического соединения, введенного в поры искусственного опала (см. вставку к рис. 5б). Интенсивности спектров КР, приведенных на рис. 5а и 5б, близки по величине. В то же время ко-

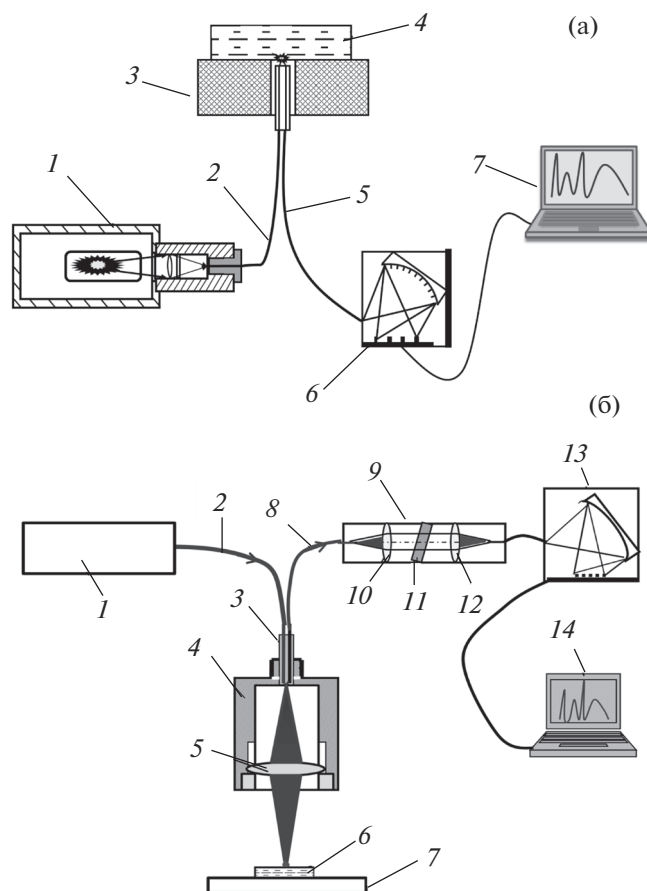


Рис. 3. Схемы экспериментальных установок для исследования оптических свойств фотонных кристаллов: а — для спектра отражения (1 — галогенная лампа; 2, 5 — световоды; 3 — тefлоновая пластинка; 4 — образец фотонного кристалла; 6 — миниспектрометр; 7 — компьютер); б — для возбуждения и регистрации спектра КР (1 — лазер; 2, 8 — световоды; 3 — зонд; 4 — корпус; 5, 10, 12 — линзы; 6 — образец; 7 — подложка; 9 — фокусатор; 11 — фотонный кристалл; 13 — миниспектрометр; 14 — компьютер).

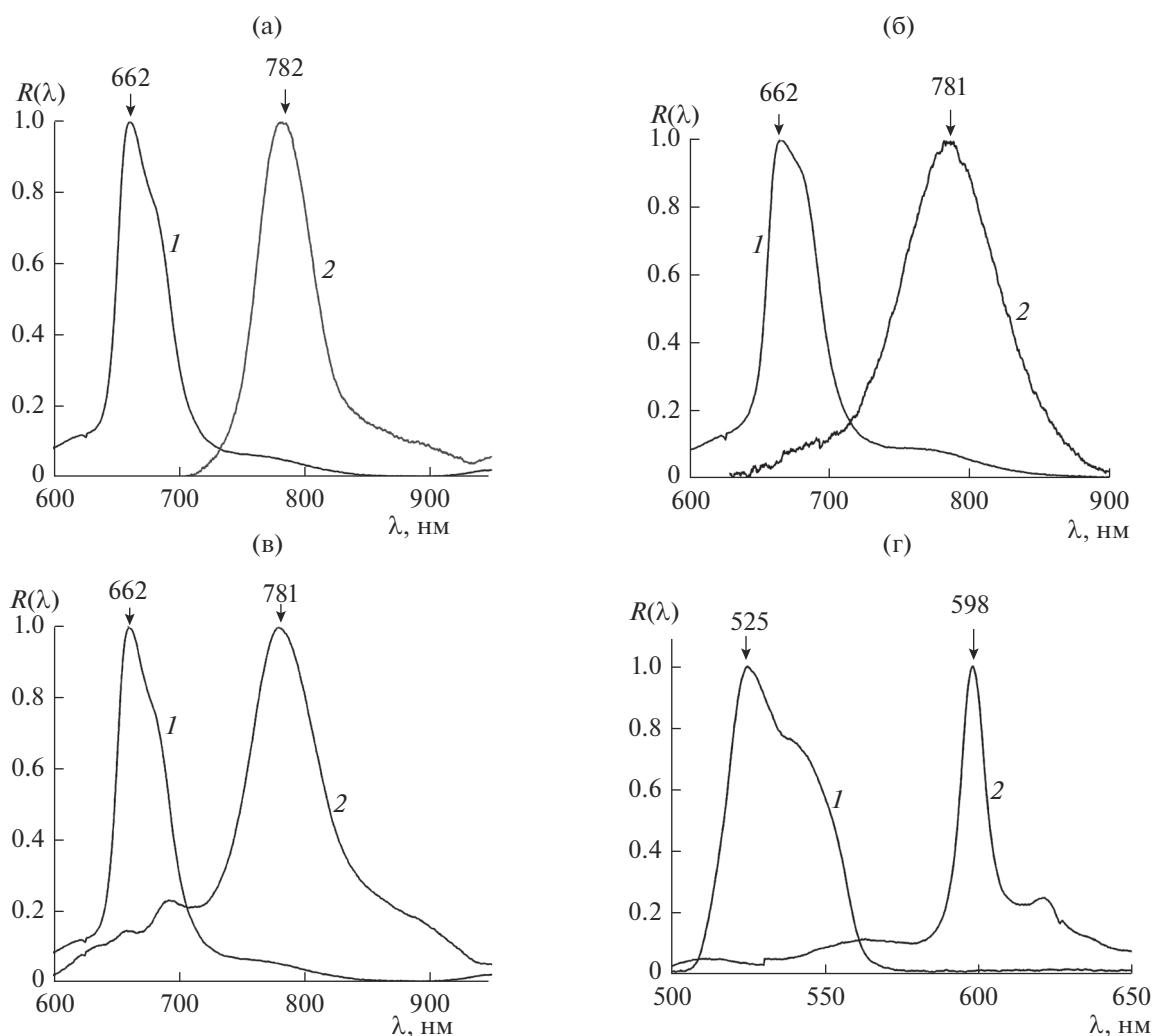


Рис. 4. Спектры отражения исходных фотонных кристаллов (1) и нанокomпозитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями (2): а – опаловая матрица, заполнение $K_2Cr_2O_7$; б – опаловая матрица, заполнение CrO_3 ; в – опаловая матрица, заполнение KIO_3 ; г – одномерная мезопористая фотонно-кристаллическая пленка, заполнение KIO_3 .

личество вещества в опаловой матрице на три порядка меньше, чем при регистрации исходного соединения. Использование возбуждающего излучения с длиной волны 785 нм обеспечивает полное

отсутствие люминесценции опаловых матриц. Таким образом, в данном случае вклад вторичного излучения исходной опаловой матрицы в спектр КР нанокomпозита оказывается несущественным.

Таблица 2. Сравнение спектров отражения нанокomпозитных фотонных кристаллов, заполненных различными неорганическими соединениями, и исходных фотонных кристаллов

Образец	Поликристалл	λ_0	λ_1	$\lambda_1 - \lambda_0$	$\Delta\lambda_0$	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_0$
Опаловая матрица	$K_2Cr_2O_7$	662	782	120	43	52	9
Опаловая матрица	CrO_3	662	781	119	43	68	15
Опаловая матрица	KIO_3	662	782	120	43	79	36
Одномерный фотонный кристалл анодного оксида алюминия	KIO_3	529	598	69	35	10	-25

Примечание. λ_0 – спектральное положение стоп-зон в спектре отражения исходных фотонных кристаллов; λ_1 – спектральное положение стоп-зон в спектре отражения нанокomпозитных фотонных кристаллов, заполненных неорганическими соединениями; $\lambda_1 - \lambda_0$ – сдвиг спектральных положений стоп-зон после заполнения неорганическими соединениями; $\Delta\lambda_0$ – ширина спектра отражения исходных фотонных кристаллов; $\Delta\lambda_1$ – ширина спектра отражения нанокomпозитных фотонных кристаллов, заполненных неорганическими соединениями; $\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_0$ – значение изменения ширины спектра отражения.

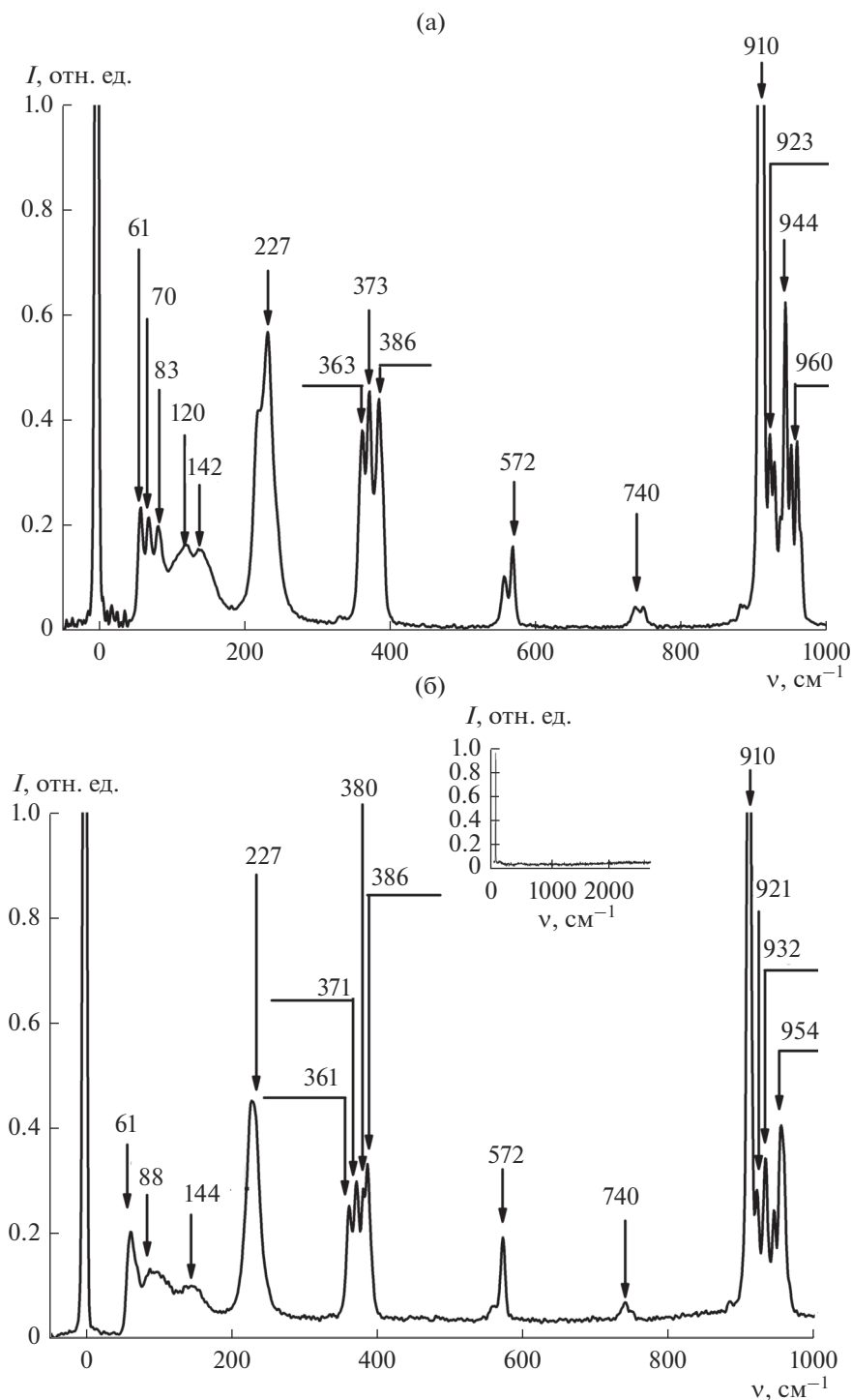


Рис. 5. Нормированные спектры КР исходного поликристалла $K_2Cr_2O_7$ (а) и нанокompозитной опаловой матрицы, заполненной $K_2Cr_2O_7$ (б); на вставке к рис. 5б представлен спектр шумного вторичного излучения опаловой матрицы при экспозиции 200 с.

На рис. 6 представлены спектры КР исходного поликристалла CrO_3 (рис. 6а) и нанокompозитной опаловой матрицы, заполненной CrO_3 (рис. 6б), при экспозиции 200 с. Спектр КР нанокompозитной опаловой матрицы (см. рис. 6б) близок к спек-

тру КР исходного поликристалла CrO_3 (см. рис. 6а). Интенсивность спектра КР нанокompозитной опаловой матрицы, заполненной очень малым количеством анализируемого вещества CrO_3 (7.5 мг), сравнима с интенсивностью спектра КР исходного

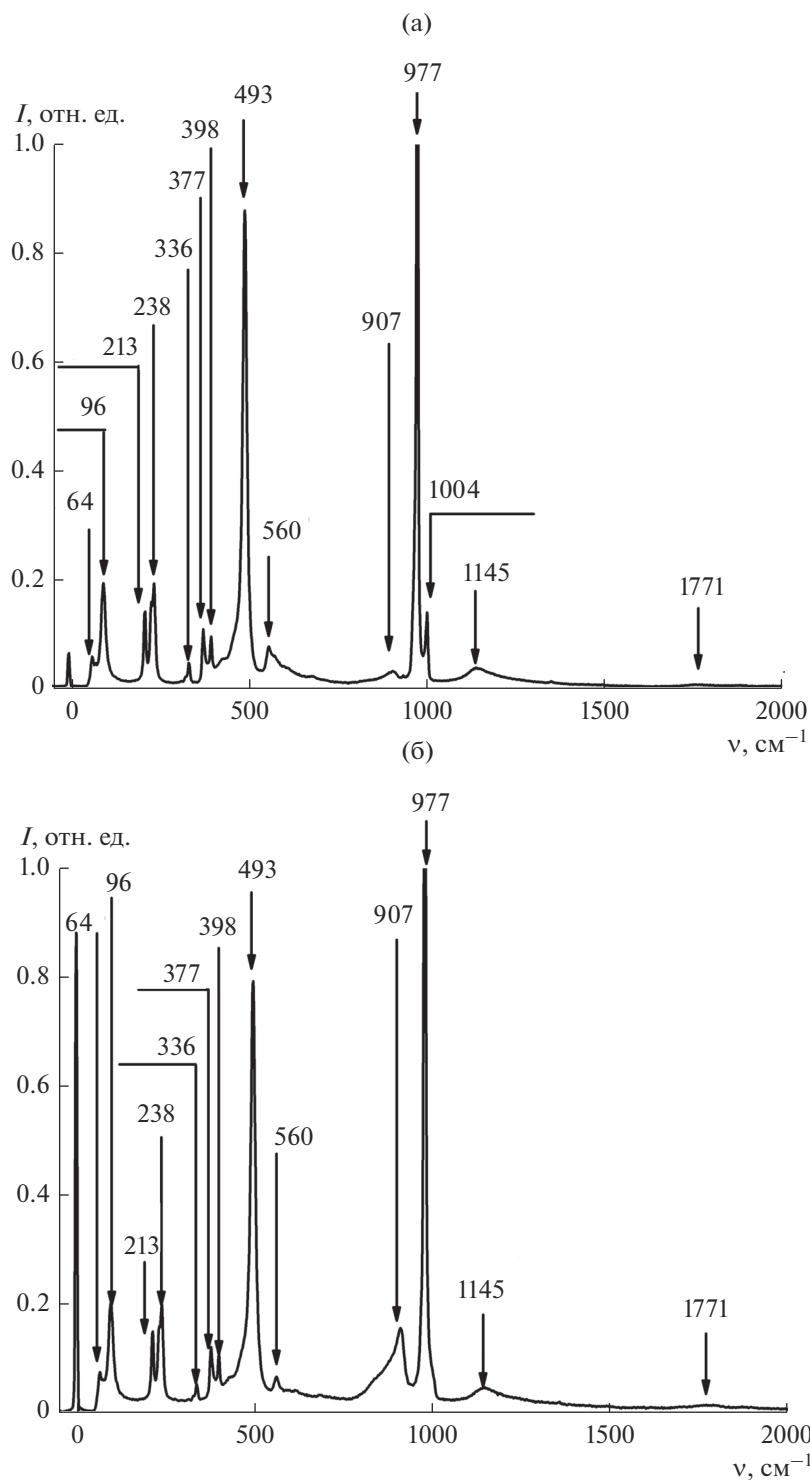


Рис. 6. Нормированные спектры КР исходного поликристалла CrO_3 (а) и нанокомпозитной опаловой матрицы, заполненной CrO_3 (б).

поликристалла CrO_3 (с массой ~ 1 г). Таким образом, использование нанокомпозитных опаловых матриц для регистрации спектров КР в данном случае увеличивает интенсивность соответствующих спектров КР на три порядка.

На рис. 7 представлены нормированные спектры КР исходного поликристалла KIO_3 (рис. 7а) и аналогичного вещества, введенного в поры опаловой матрицы (рис. 7б), а также в поры одномерной фотонно-кристаллической пленки анодного

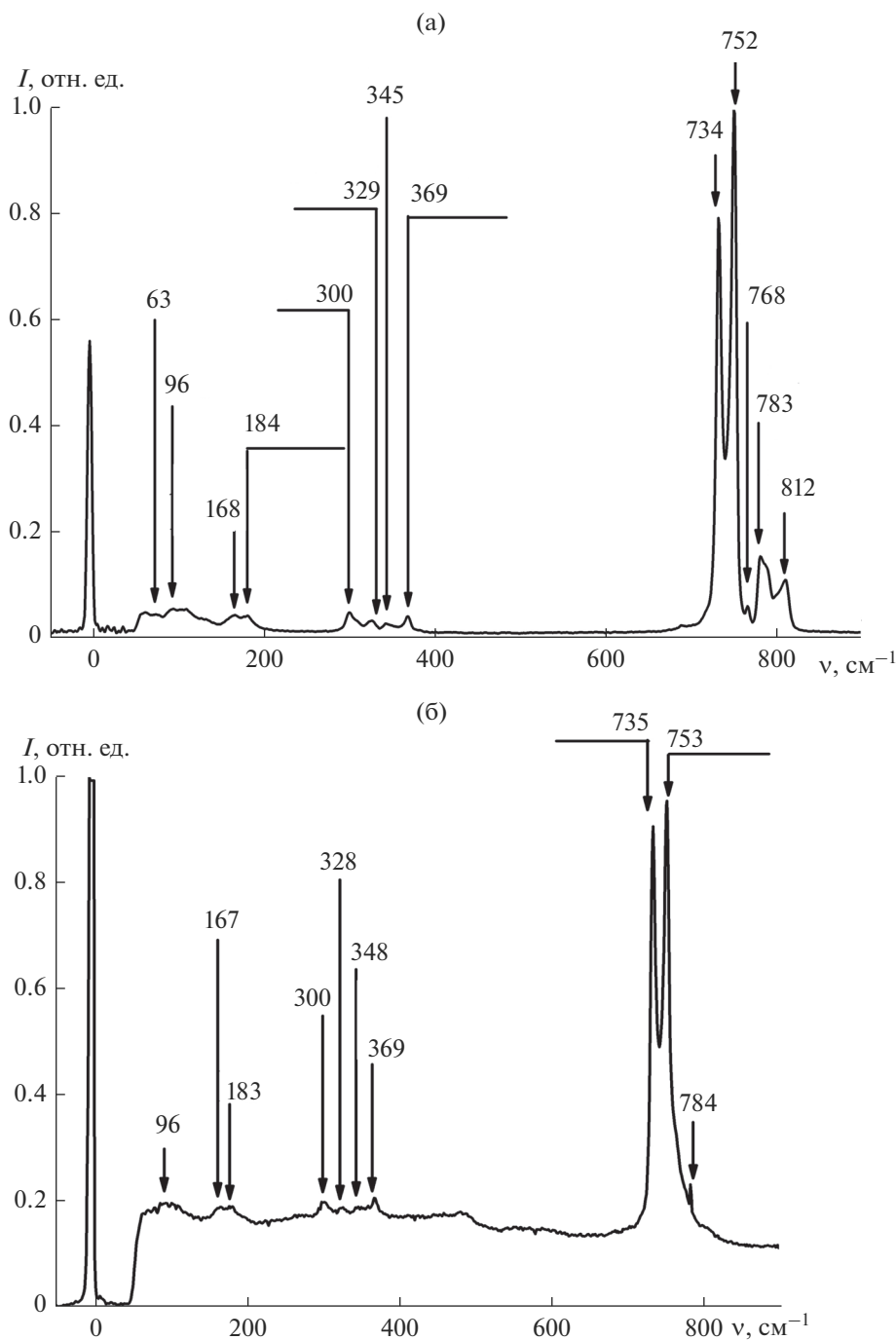


Рис. 7. Нормированные спектры КР исходного поликристалла KIO_3 (а), опаловой матрицы, заполненной KIO_3 (б), одномерной фотонно-кристаллической пленки, заполненной KIO_3 (в); на вставке к рис. 7в представлен спектр КР оксида алюминия при экспозиции 400 с (интенсивность этого спектра увеличена в 100 раз).

оксида алюминия (рис. 7в) при экспозиции 400 с. В спектрах КР исходного поликристалла KIO_3 и нанокompозитных фотонных кристаллов (опаловой матрицы и анодного оксида алюминия), заполненных KIO_3 , имеются некоторые отличия. В частности, присутствует небольшой фон в спектрах КР нанокompозитной опаловой матрицы и

анодного нанокompозита (см. рис. 7б, 7в). Однако наиболее интенсивные линии КР, характерные для KIO_3 , присутствуют на всех обсуждаемых спектрах. При этом вклад в наблюдаемый спектр нанокompозита исходной фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия оказывается несущественным (см. вставку к рис. 7в).

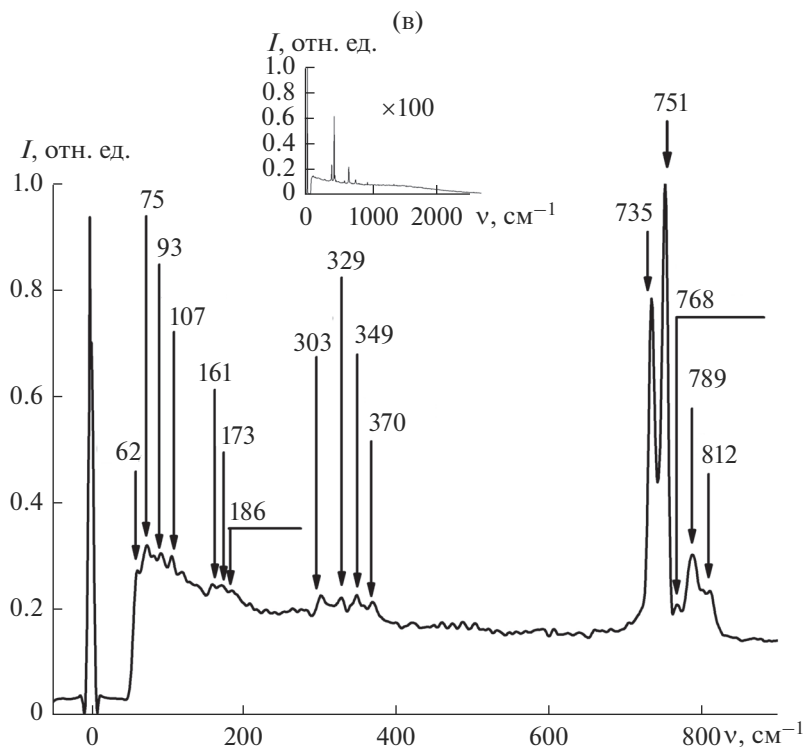


Рис. 7. Окончание

Количество вещества, введенного в поры анодного оксида алюминия, на три порядка меньше количества исходного иодата калия. Таким образом, использование фотонно-кристаллического мезопористого анодного оксида алюминия позволяет на несколько порядков повысить интенсивность спектров КР анализируемых неорганических соединений.

На краях стоп-зон групповая скорость электромагнитной волны стремится к нулю. Это соответствует эффективной “остановке” света [5–7], т.е. существенной задержке электромагнитного излучения в среде. При этом увеличивается время взаимодействия возбуждающего излучения с неорганическим веществом, введенным в поры фотонного кристалла, а также резко возрастает плотность фотонных состояний, связанная с вероятностью процессов КР в веществе. В связи с этим оптимальными условиями для регистрации спектров КР веществ, введенных в мезопористые фотонные кристаллы, является близость длины волны возбуждающего излучения к краям стоп-зон фотонного кристалла. Как видно из рис. 4а–4в, длина волны возбуждающего излучения ($\lambda = 785$ нм) близка к длинноволновому краю первой стоп-зоны фотонного кристалла — нанокompозитной опаловой матрицы. Таким образом, в этом случае ожидается повышение интенсивности КР в неорганическом соединении, что и подтверждается экспериментом. В случае нанокompозитной одномерной

фотонно-кристаллической пленки анодного оксида алюминия, заполненной KIO_3 , несмотря на то что частота возбуждающего излучения КР не находится вблизи края стоп-зоны, также наблюдается возрастание интенсивности КР по сравнению с исходным веществом. Такой эффект может быть обусловлен резким возрастанием интенсивности рассеяния света на неоднородностях фотонно-кристаллической пленки (см. рис. 2б, 2в) и “локализацией фотонов” в области дефектов, размер которых сопоставим с длиной волны возбуждающего излучения в веществе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе созданы новые материалы и проанализированы их оптические свойства: нанокompозитные опаловые матрицы и нанокompозитные фотонно-кристаллические пленки анодного оксида алюминия. Разработана методика введения неорганических соединений в поры обсуждаемых фотонных кристаллов. Показано, что интенсивность процессов КР в неорганических соединениях, введенных в поры фотонных кристаллов, на несколько порядков превышает интенсивность спектров КР исходных веществ. Наблюдаемый эффект резкого возрастания интенсивности КР в веществах, введенных в поры фотонных кристаллов, согласуется с предсказаниями теории.

В мезопористых фотонных кристаллах реализуется локализация электромагнитного излучения вследствие сильного рассеяния светового излучения на дефектах кристаллической решетки, размеры которых сравнимы с длиной волны этого излучения. Использование инфракрасного возбуждающего излучения с длиной волны 785 нм обеспечивает отсутствие спектров собственной фотолюминесценции и вторичного излучения используемых матриц фотонных кристаллов при регистрации спектров КР анализируемых неорганических соединений. Одномерные мезопористые фотонно-кристаллические пленки анодного оксида алюминия являются прозрачными в видимой области спектра. Их заполнение сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими материалами открывает возможность для локальной генерации оптических гармоник, вынужденного КР и других нелинейно-оптических процессов.

Таким образом, мезопористые фотонные кристаллы, заполненные неорганическими соединениями, и могут быть использованы в качестве эффективных сенсоров неорганических структур и нелинейно-оптических преобразователей лазерного излучения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 16-02-00488, 16-08-00618 и 18-02-00181), National Natural Science Foundation of China (grants № 51471162, 51671183 and 51701207) и China Scholarship Council.

Авторы благодарят И.И. Юрасову и С.О. Юрченко за консультацию при проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quang L.X., Lim C., Seong G.H. et al. A Portable Surface-Enhanced Raman Scattering Sensor Integrated with a Lab-on-a-Chip for Field Analysis // *Lab. Chip*. 2008. V. 8. № 12. P. 2214–2219.
2. Lee S., Choi J., Chen L. et al. Fast and Sensitive Trace Analysis of Malachite Green Using a Surface-Enhanced Raman Microfluidic Sensor // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 590. № 2. P. 139–144.
3. Lyandres O., Yuen J.M., Shah N.C. et al. Progress toward an *in vivo* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Glucose Sensor // *Diabetes Technol Ther*. 2008. V. 10. № 4. P. 257–265.
4. Li M., Cushing S. K., Zhang J. et al. Three-Dimensional Hierarchical Plasmonic Nano-Architecture Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering Immuno-Sensor for Cancer Biomarker Detection in Blood Plasma // *Acs Nano*. 2013. V. 7. № 6. P. 4967–4976.
5. Моисеенко В.Н., Брынза Н.П., Б. Абу Сал и др. Комбинационное рассеяние света в нанокompозитах на основе синтетических опалов и нанокристаллической фазы Bi_2TeO_5 // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 12. С. 1320–1326.
6. Альмохамед Я., Бариль Р., Водичи А.И. и др. Понижение порога Вынужденного комбинационного рассеяния света в комбинационно-активных средах, введенных в поры глобулярного фотонного кристалла // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 101. Вып. 6. С. 399–404.
7. Запороженко Р.Г., Килин С.Я., Смирнов А.Г. Вынужденное комбинационное рассеяние света в фотонном кристалле // *Квантовая электроника*. 2000. Т. 30. № 11. С. 997–1001.
8. Gorelik V.S. Optics of Globular Photonic Crystals // *Laser Phys*. 2008. V. 18. № 12. P. 1479–1500.
9. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 6. С. 1072–1076.
10. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *J. Colloid. Interface Sci*. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69.
11. Горелик В.С. Оптика глобулярных фотонных кристаллов // *Квантовая электроника*. 2007. Т. 37. № 5. С. 409–432.
12. Wang B., Fei G.T., Wang M. et al. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Pores in Anodic Alumina // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 36. P. 365601.
13. Shang G.L., Fei G.T., Xu S.H. et al. Preparation of the Very Uniform Pore Diameter of Anodic Alumina Oxidation by Voltage Compensation Mode // *Mater. Lett*. 2013. V. 110. № 11. P. 156–159.
14. Горелик В.С., Яшин М.М., Би Д. и др. Спектры пропускания и оптические свойства мезопористого фотонного кристалла на основе анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. Вып. 2. С. 171–177.
15. Горелик В.С., Климонский С.О., Филатов В.В. и др. Оптические свойства одномерных фотонных кристаллов на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 120. № 4. С. 562–568.