

Лекция 7



Сенсоры на основе фотонных кристаллов

- Рефрактометрические сенсоры.
- Химические сенсоры.
- Смешанные сенсоры.
- Усиление Рамановского рассеяния.



1. Рефрактометрические сенсоры

Спектральное положение стоп-зоны в нормальном направлении (Брэгговская дифракция):

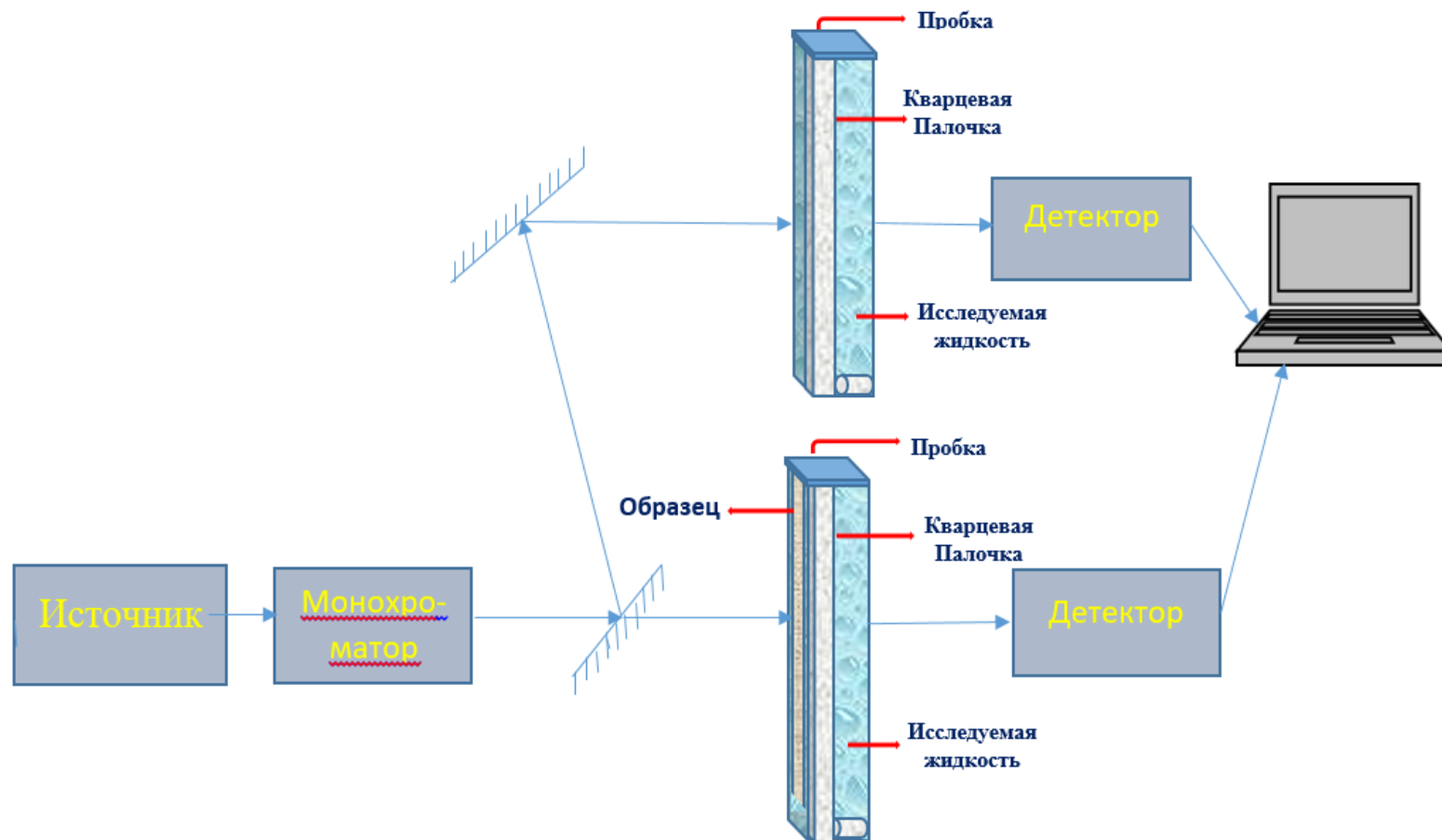
$$\lambda = 2dn_{eff}$$

$$n_{eff} = \sqrt{n_i^2 P + n^2 \cdot (1 - P)}$$

Рефрактометрические сенсоры



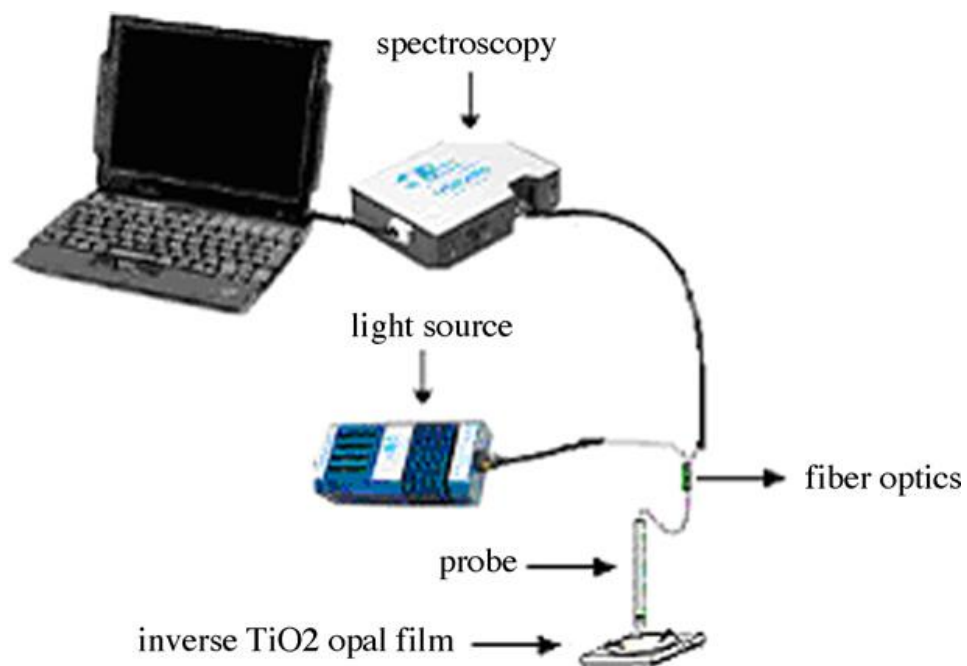
Аппаратура и принадлежности



Измерительная схема для съемки пропускания
(на базе спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35).



Аппаратура и принадлежности



Измерительная схема для съемки отражения

J. L. Li and T. S. Zheng, *Sensors and Actuators B*, 2008, **131**, 190.

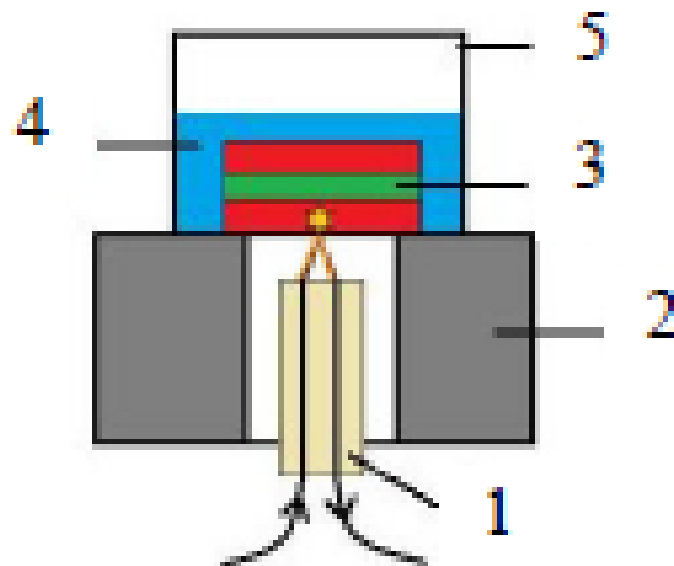


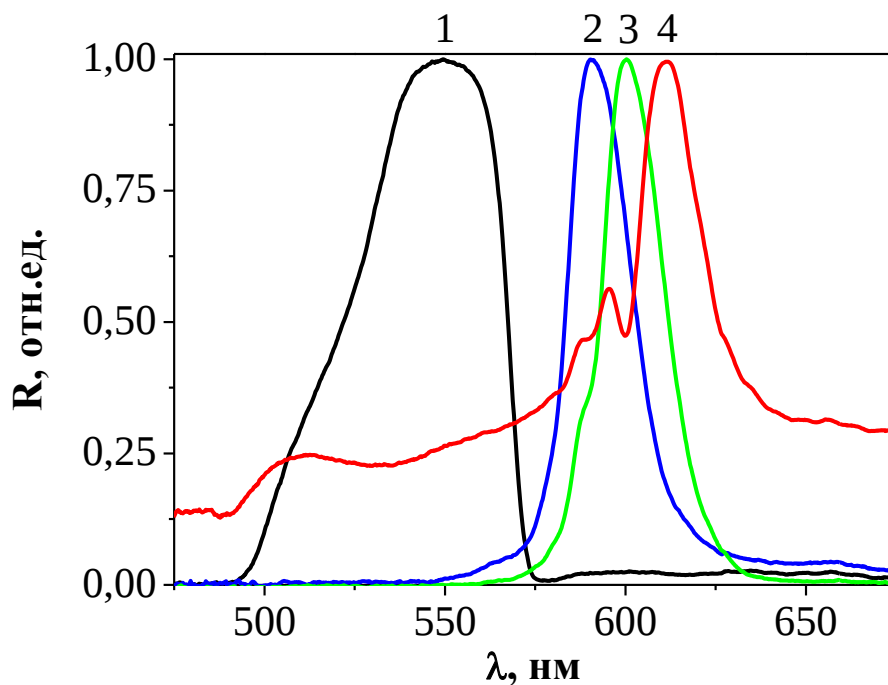
Схема съемки с вертикаль- ным оптическим зондом:

- 1 – оптоволоконный зонд,
- 2 – крепежная платформа,
- 3 – образец, 4 – аналит,
- 5 – пластиковый сосуд.

M. Ashurov et al., *Photonic Sensors*, 2019.



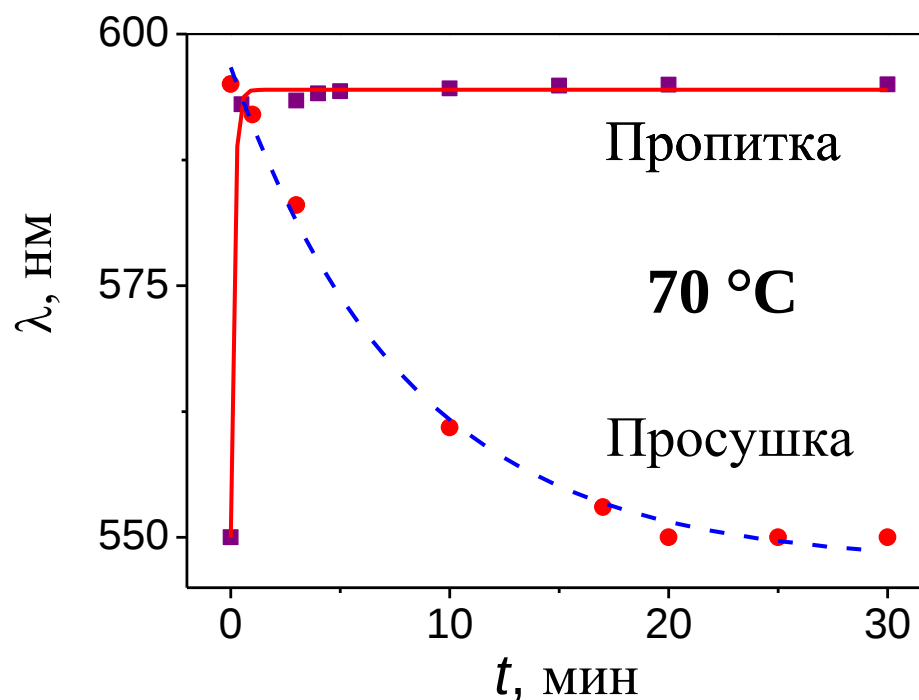
Сенсор на основе анодного оксида алюминия



Нормализованные спектры для ФК из анодного оксида алюминия:
1 – сухой, 2 – пропитанный водой, 3 – 46 вес.% глицерином, 4 – чистым глицерином.



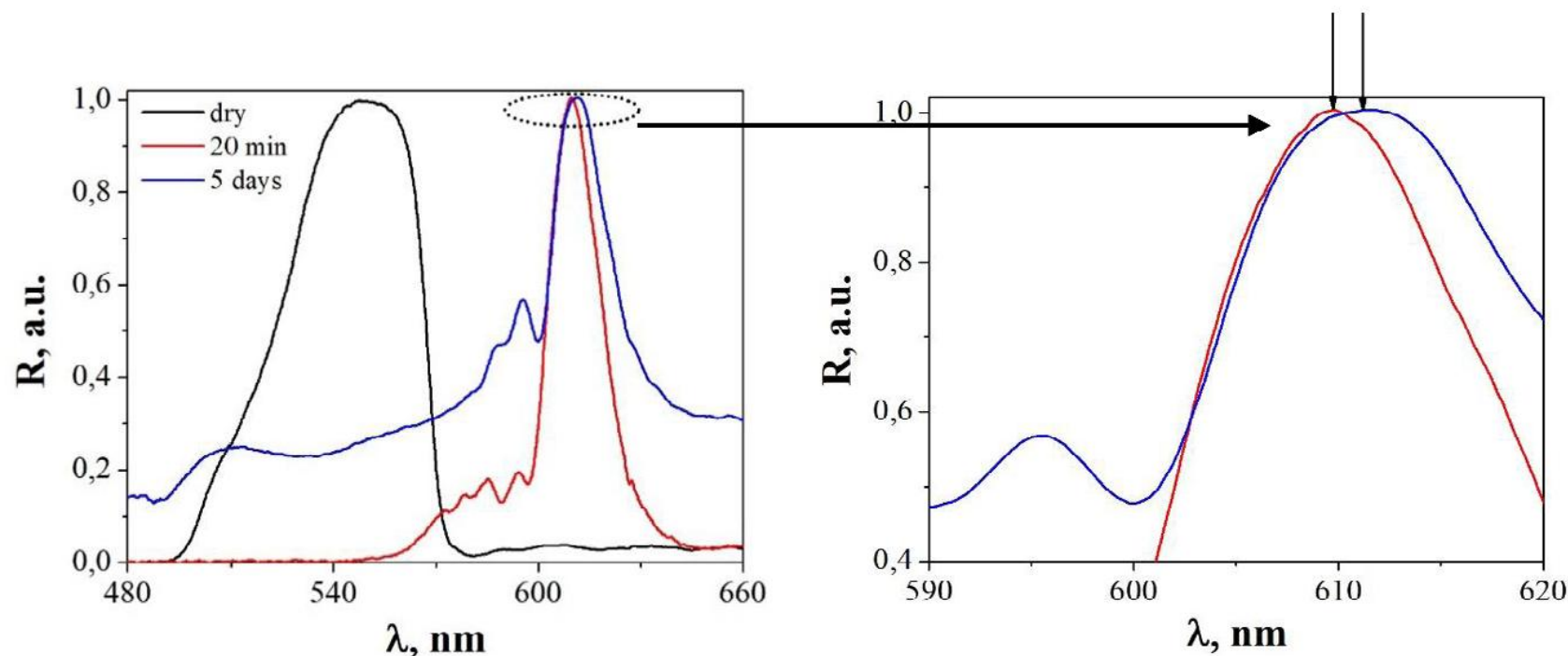
Сенсор на основе анодного оксида алюминия



Динамика пропитки 50% этанолом и последующей просушки



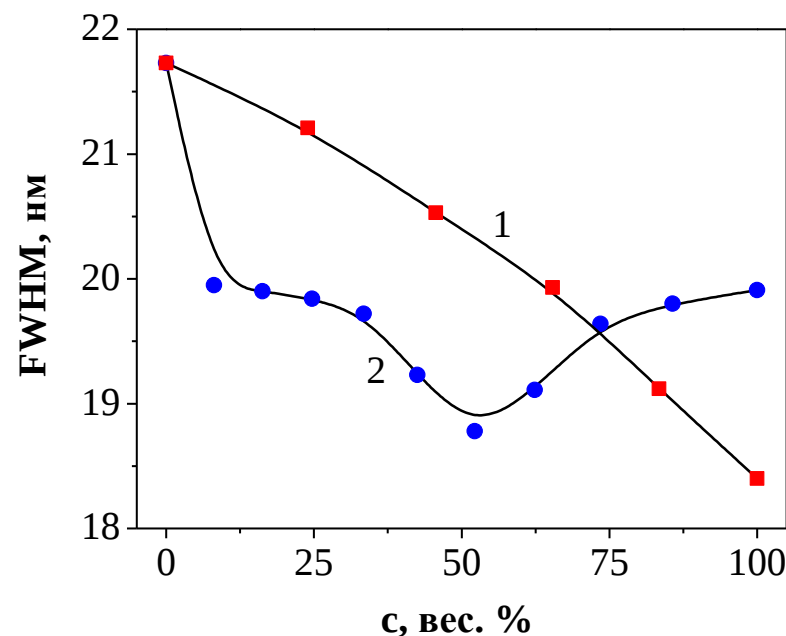
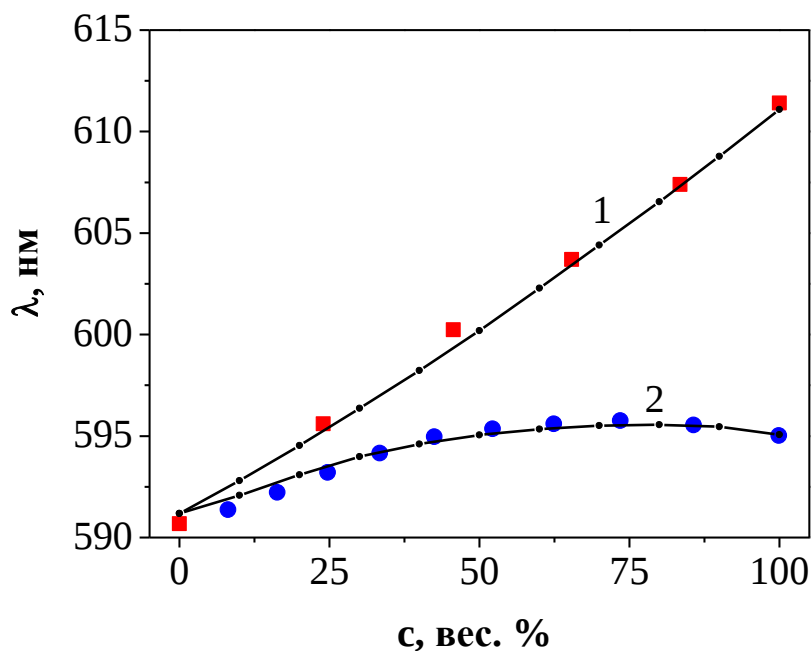
Сенсор на основе анодного оксида алюминия



Динамика пропитки глицерином



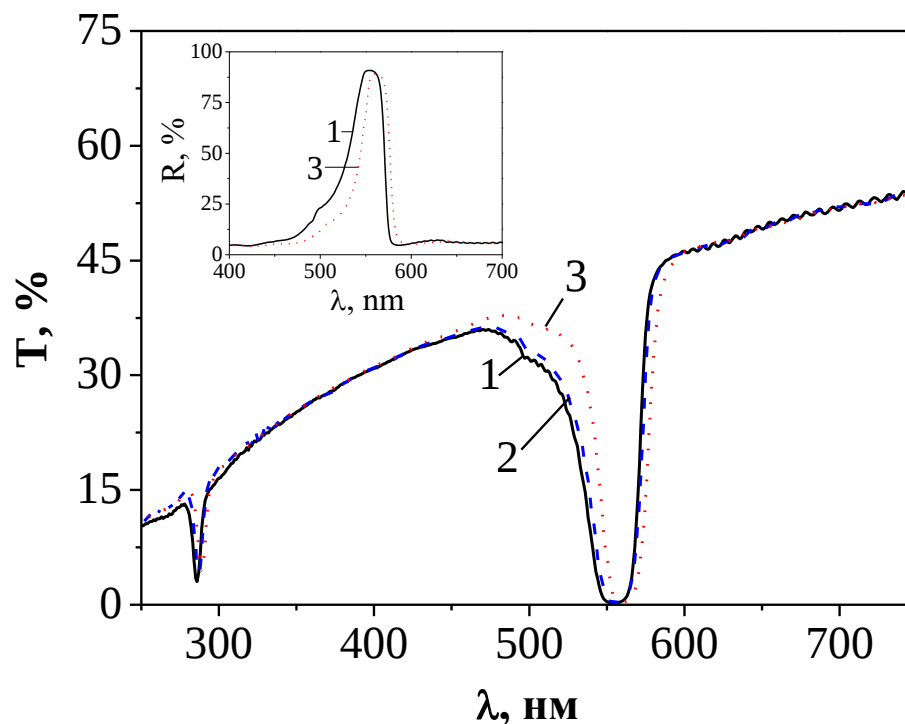
Сенсор на основе анодного оксида алюминия



Положение пика отражения (слева) и его полуширина (справа) в зависимости от состава анализируемой смеси:
1 – вода-глицерин, 2 – вода-этанол.



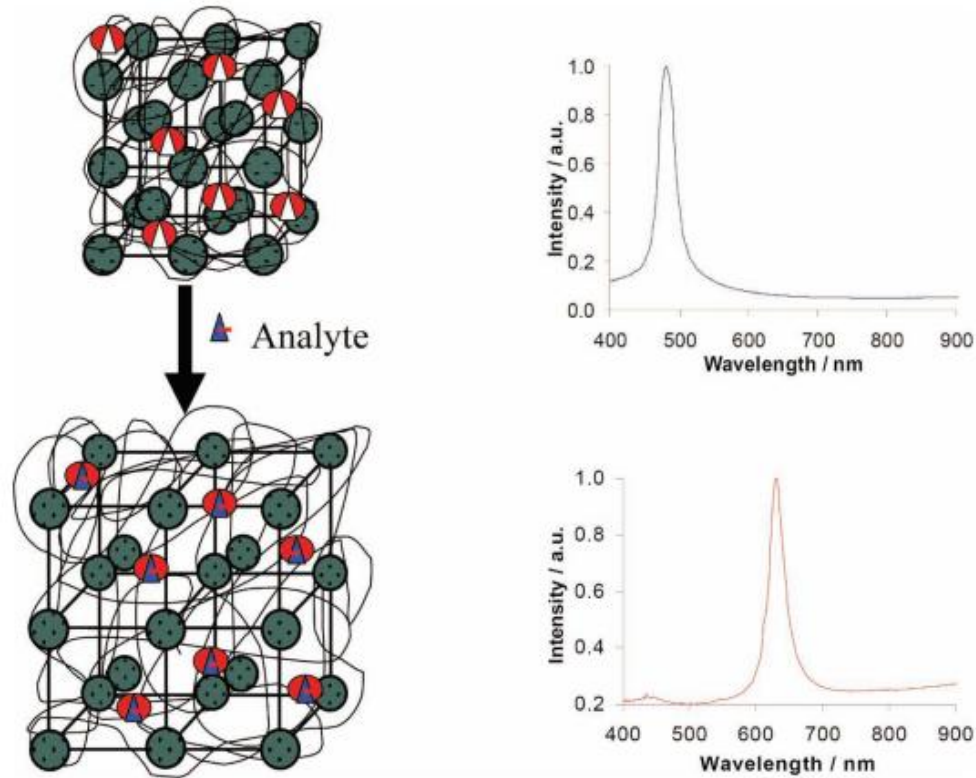
Сенсор на основе анодного оксида алюминия



Деградация сенсора после нескольких циклов пропитки водой.
Число циклов: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 10.



2. Химические сенсоры

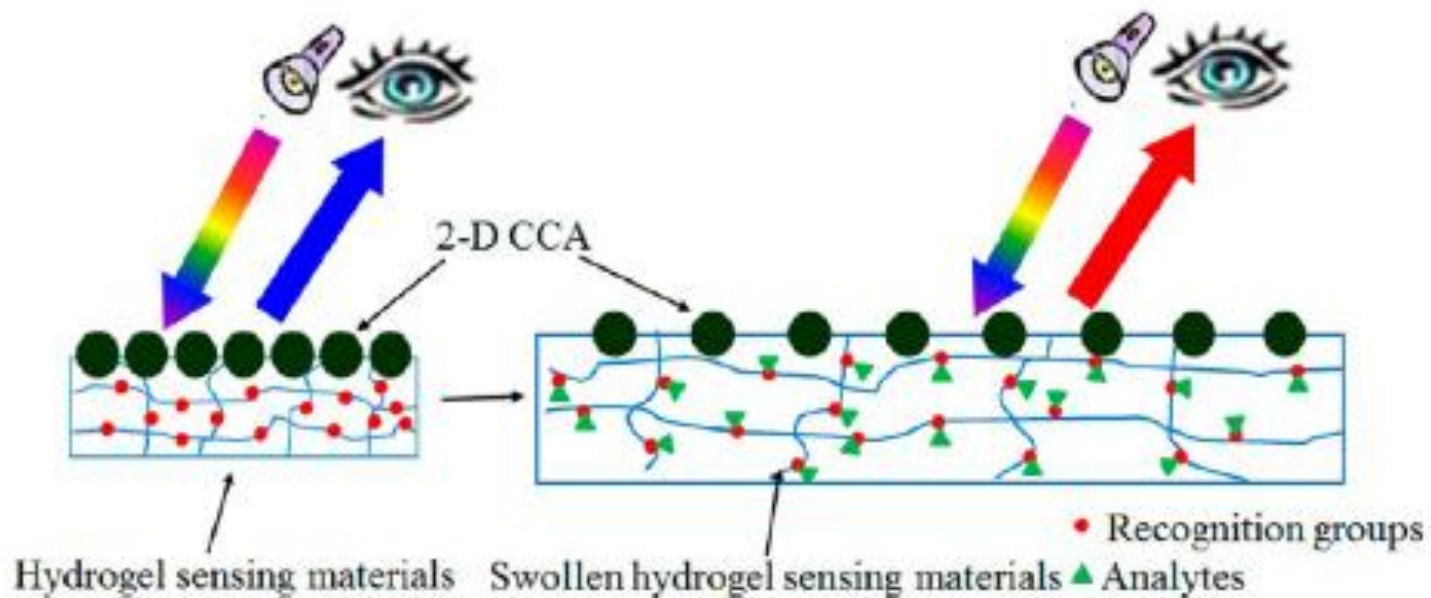


Фотонный кристалл как сенсор глюкозы.

Предел чувствительности - $\sim 1 \mu\text{mol/L}$.

V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold and S. A. Asher,
Clin. Chem. 2004, **50**, 2353.

Химические сенсоры

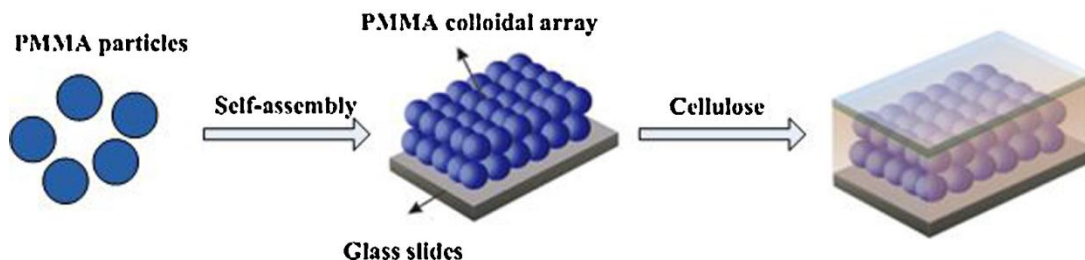


Двумерный ФК сенсор.

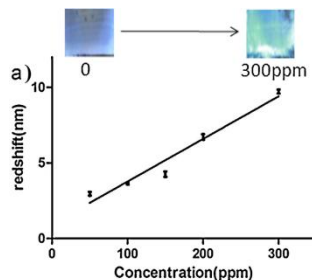
Zh. Cai et al., *Anal. Chem.* 2015, **87**, 5013.



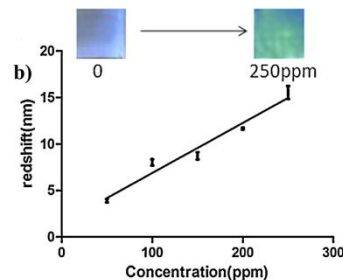
3. Смешанные сенсоры



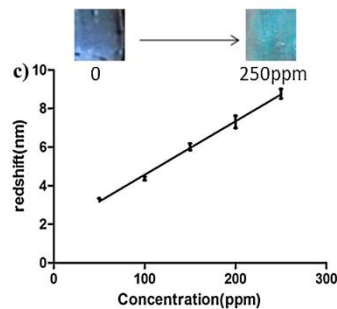
Этанол



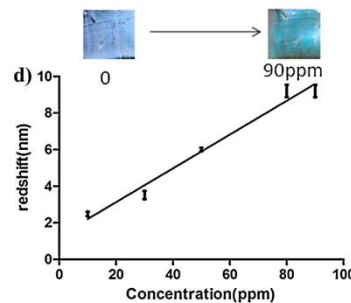
N-пропанол



Изопропанол



N-бутанол



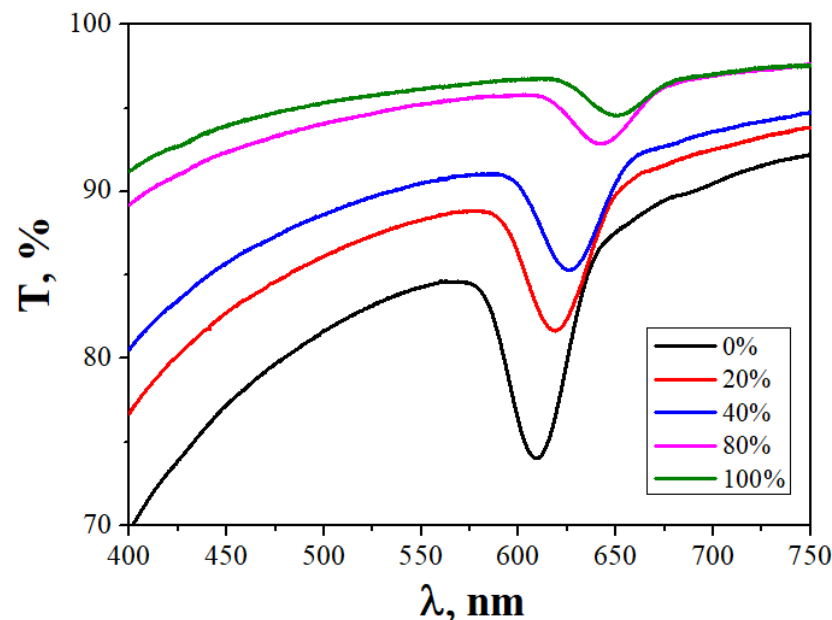
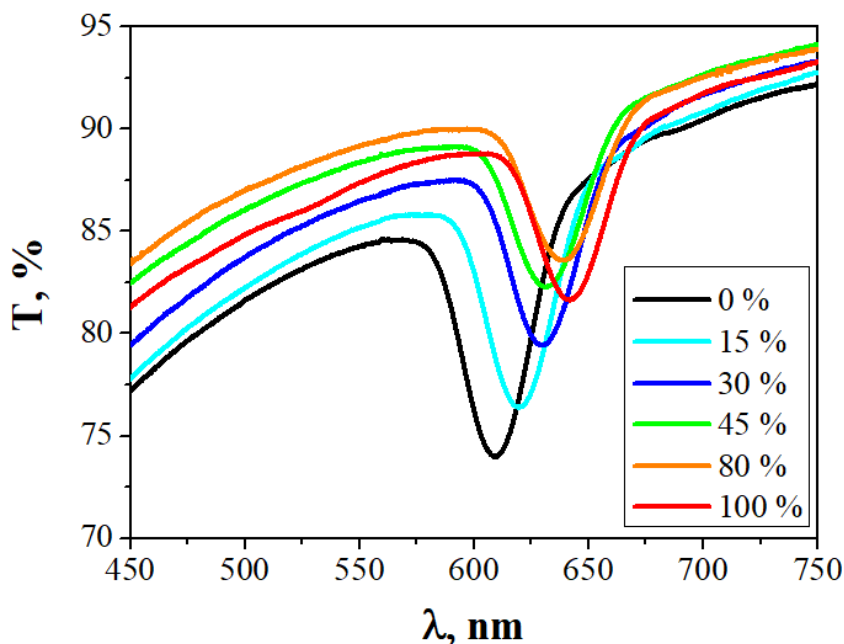
Сенсор спиртовых паров

F. Wang et al., *Sensors and Actuators B* 2015, 220, 222.

Смешанные сенсоры



Смешанный рефракто-химический сенсор из ЕТРТА



Смещение стоп-зоны при пропитке смесями вода-этанол и вода-этиленгликоль.

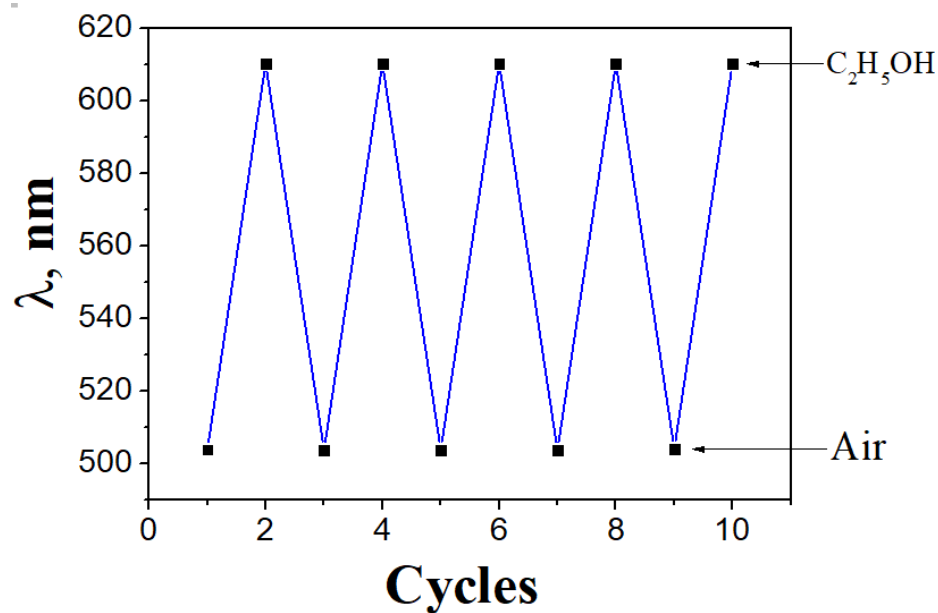
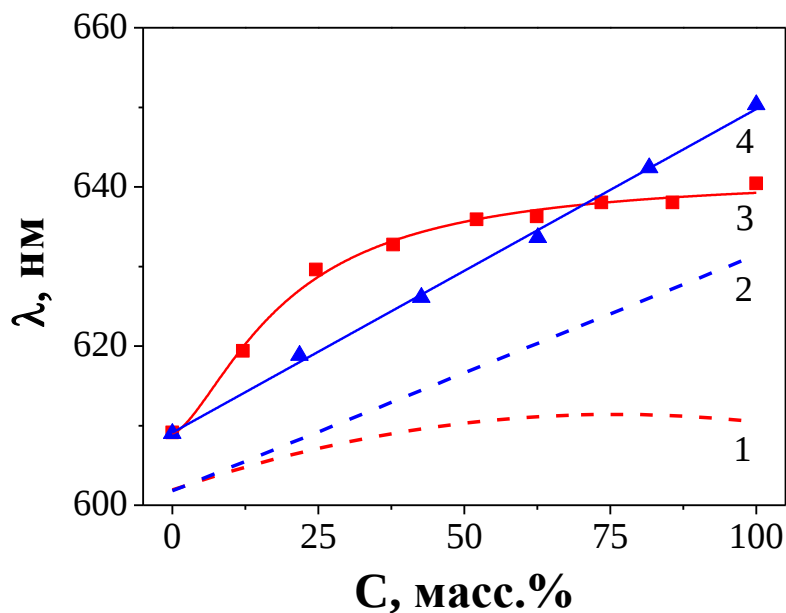
M.S. Ashurov et al., *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, **1461**, 012009;

М.С. Ашуров, С.А. Икрами, С.О. Климонский. *Материаловедение*, 2020, № 10, 17-23.

Смешанные сенсоры



Смешанный рефракто-химический сенсор из ЕТРТА

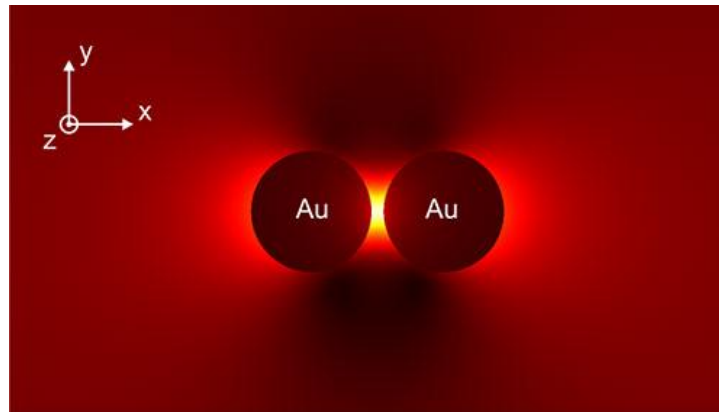
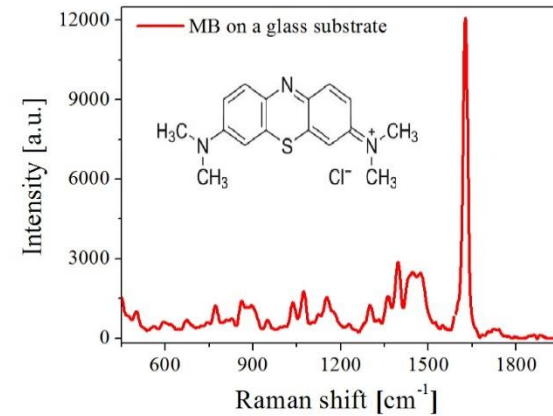
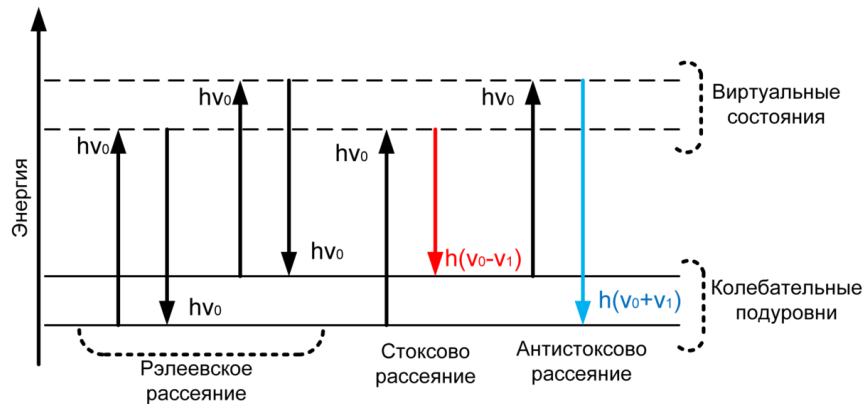


Смещение стоп-зоны при пропитке смесями вода-этанол и вода-этиленгликоль.

М.С. Ашуров, С.А. Икрами, С.О. Климонский. Материаловедение, 2020, № 10, 17-23.



Комбинационное рассеяние



«Горячая точка» ГКР



Усиление вынужденного Рамановского рассеяния в ФК

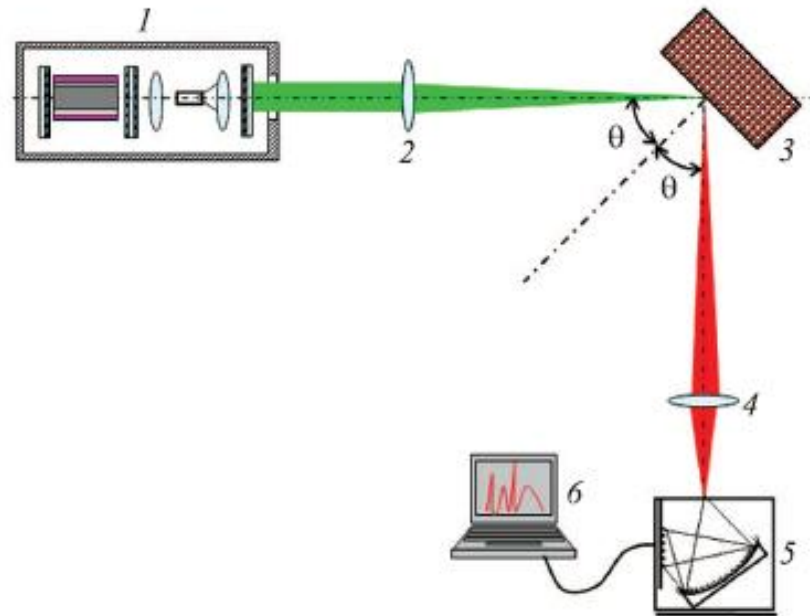


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для возбуждения ВКР в жидкостях, введенных в поры фотонного кристалла: 1 – лазер, 2 – линза, фокусирующая излучение на образец, 3 – образец, 4 – линза, фокусирующая отраженное излучение на щель спектрометра, 5 – спектрометр, 6 – компьютер



Усиление вынужденного Рамановского рассеяния в ФК

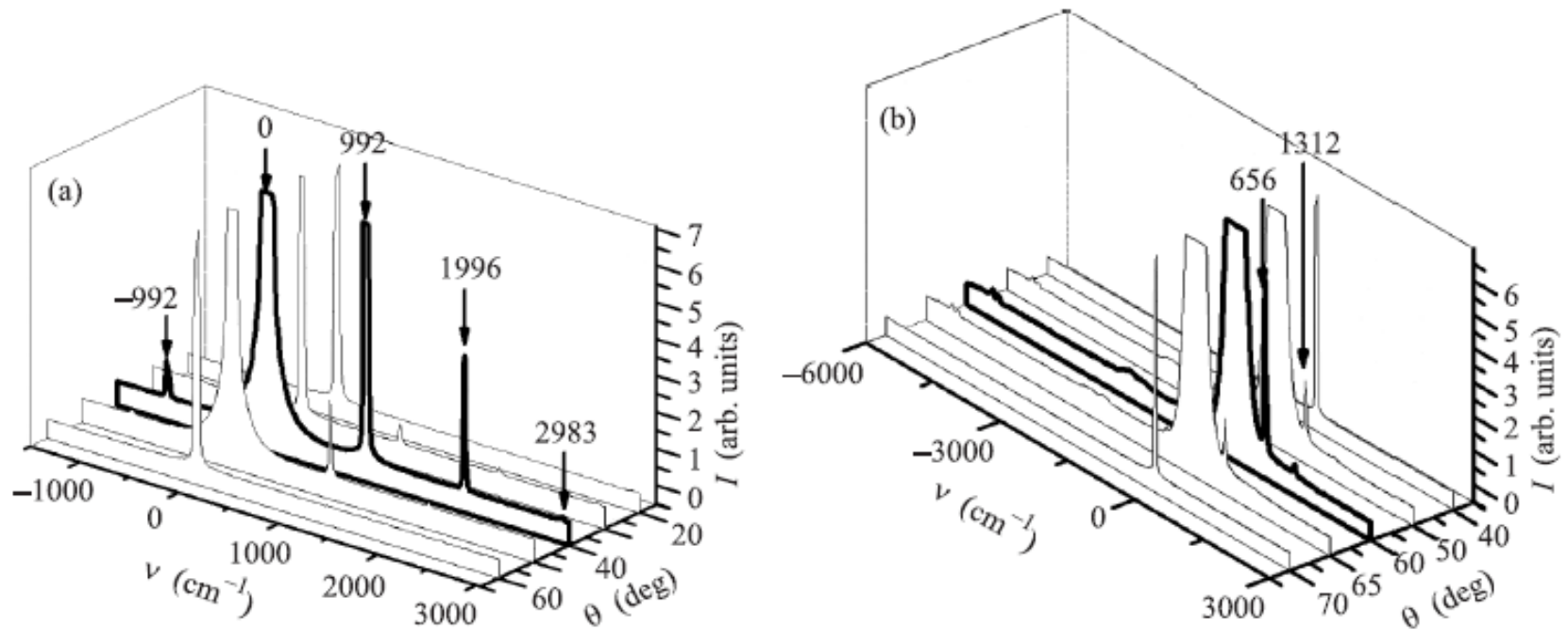


Рис. 4. Спектры ВКР в ГФК, заполненных бензолом (а) и сероуглеродом (б), при различных углах θ зеркального отражения от поверхности (111). Интенсивность накачки 0.12 ГВт/см^2 для бензола и 0.14 ГВт/см^2 для сероуглерода



Усиление вынужденного Рамановского рассеяния в ФК

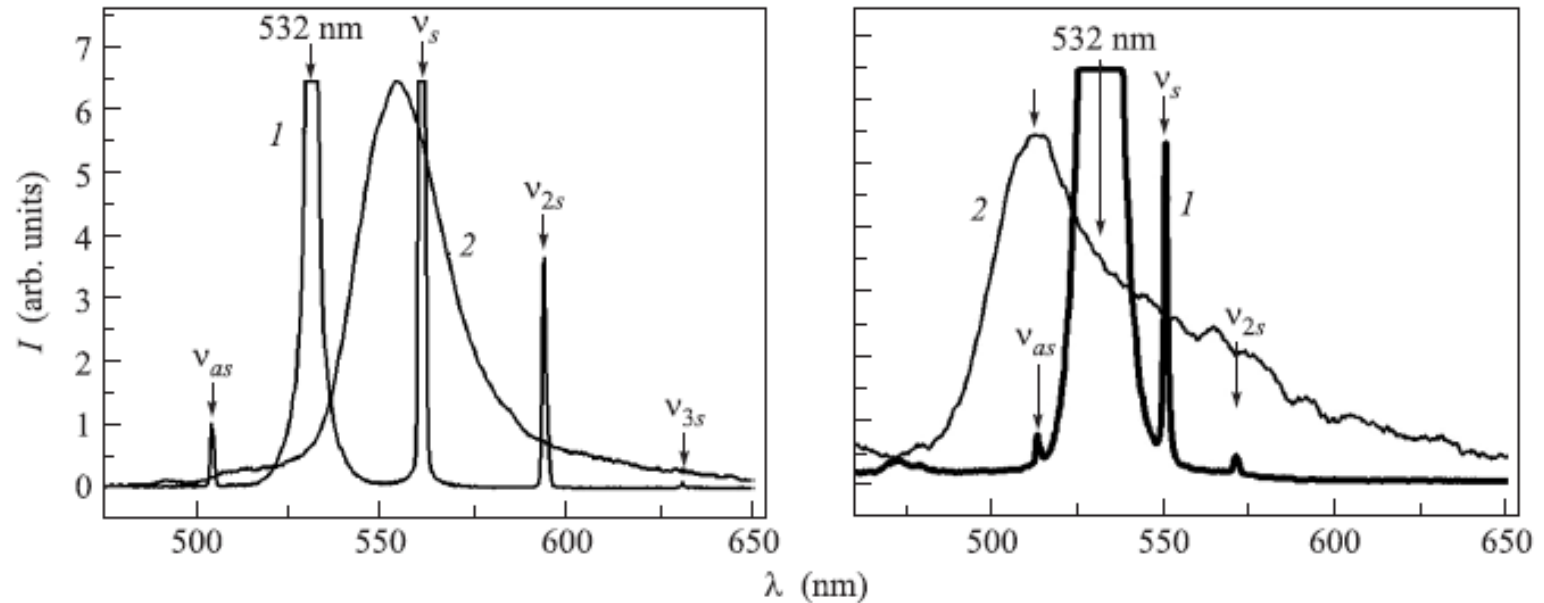


Рис. 5. Сравнение вида спектров ВКР в ГФК, пропитанном бензолом (а) и сероуглеродом (б) (кривые 1), со спектрами зеркального отражения широкополосного излучения от поверхности соответствующих опаловых матриц (кривые 2) при критическом угле зеркального отражения θ_s (40° для бензола и 60° для сероуглерода)

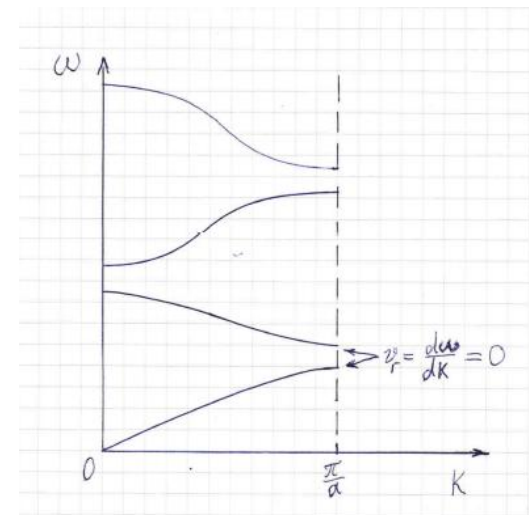
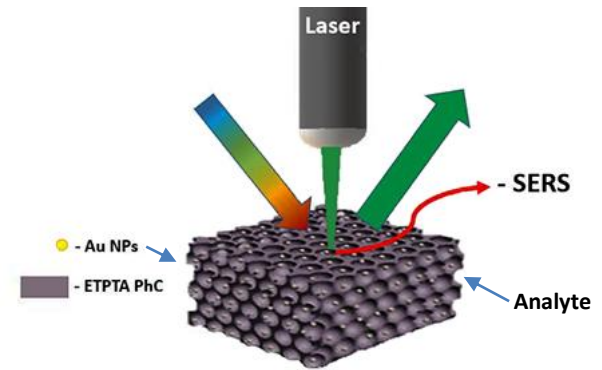
Я. Альмохамед и др. Письма в ЖЭТФ, 2015, **101**, 399.



Why inverse opals?

- They have an ordered pore structure suitable for incorporating metal nanoparticles and analyte.
- Structural cavities and channels between them are much larger than in the opal structure.
- They can additionally enhance Raman scattering due to the photonic crystal properties.

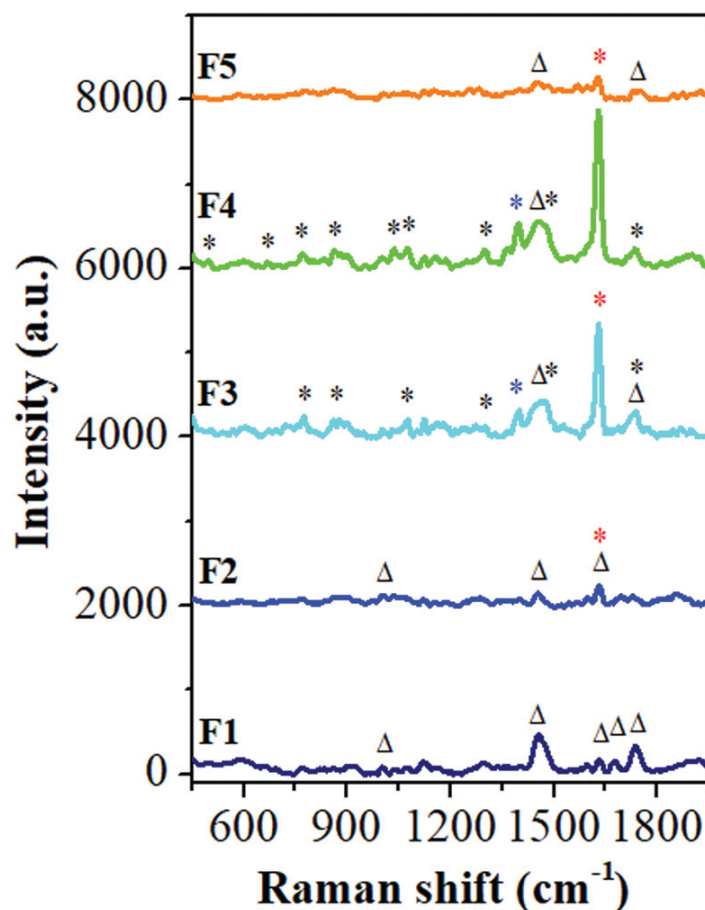
The Slow Photon Effect: zero group speed of light at the stop band edges leads to an infinite amplification of all types of light-matter interaction.



Усиление Рамановского рассеяния

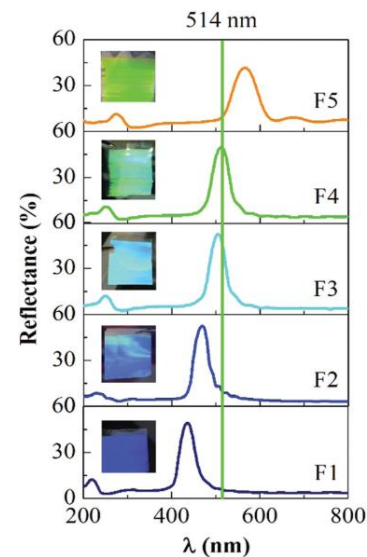


**Усиление спонтанного Рамановского
рассеяния в инвертированных ФК-пленках**
(M. Ashurov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, *PCCP*, **22** (2020) 9630).

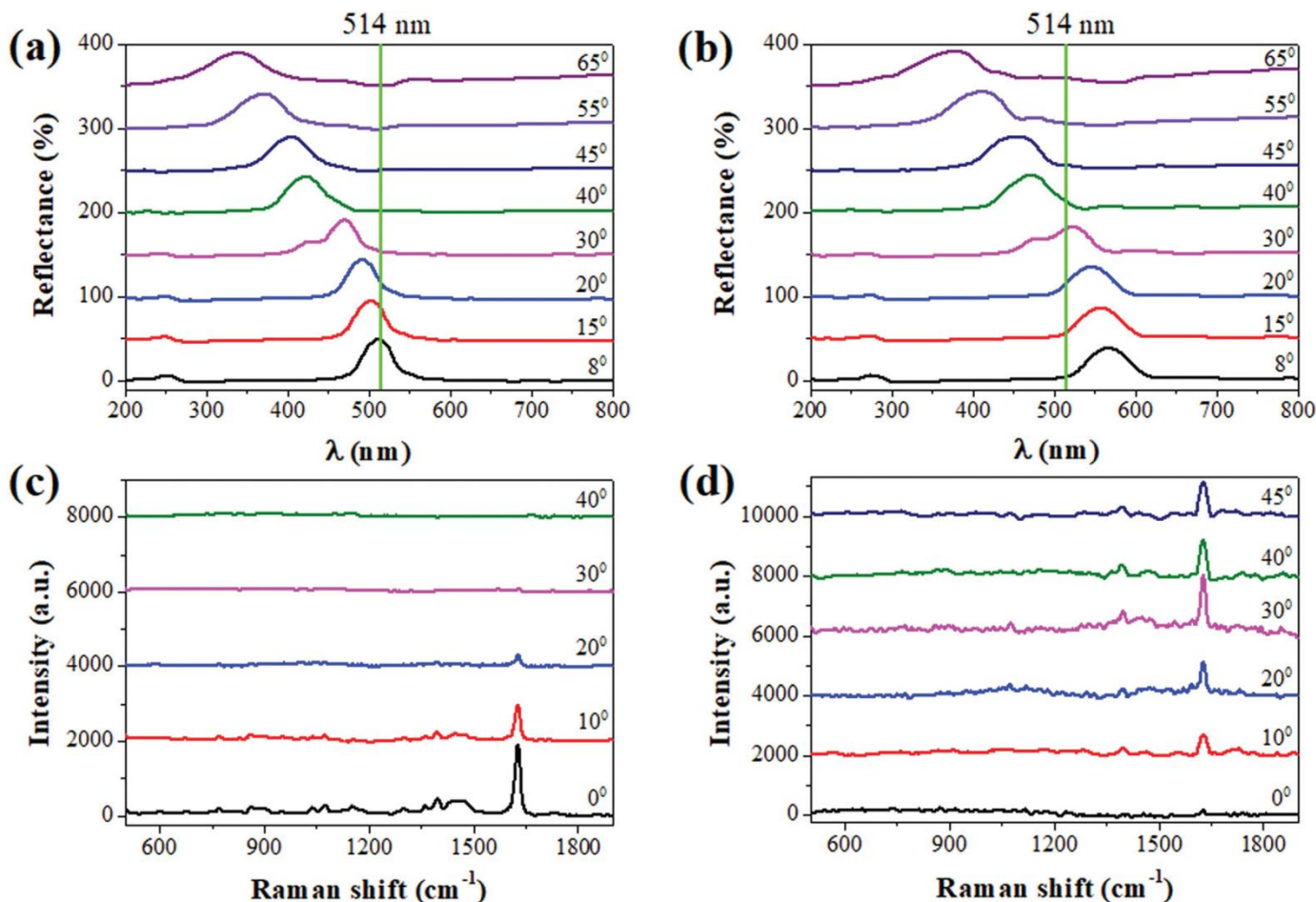


$*$ - основной пик аналита
(метиленовый голубой).

Образцы различаются по
спектральному положению
фотонной стоп-зоны:

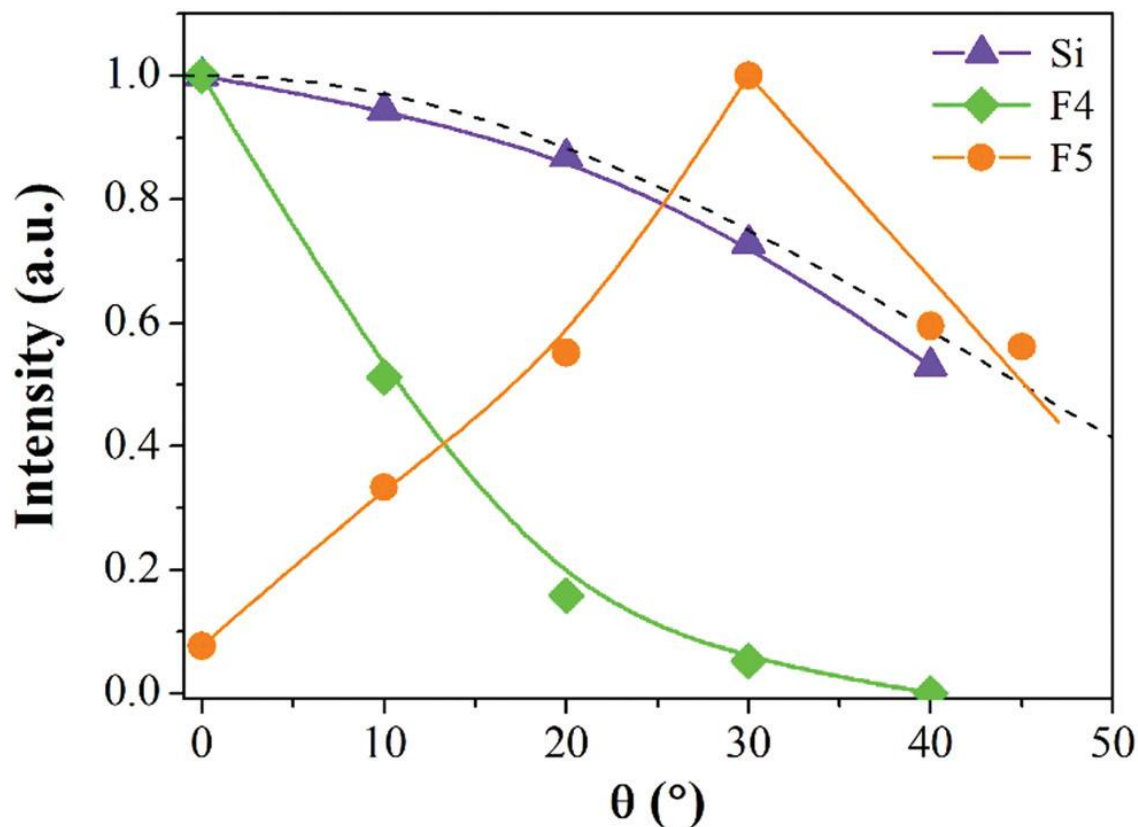


Усиление Рамановского рассеяния



Reflectance (a) and (b) and Raman (c) and (d) spectra recorded at different angles. (a) and (c) Sample F4. (b) and (d) Sample F5.

Усиление Рамановского рассеяния

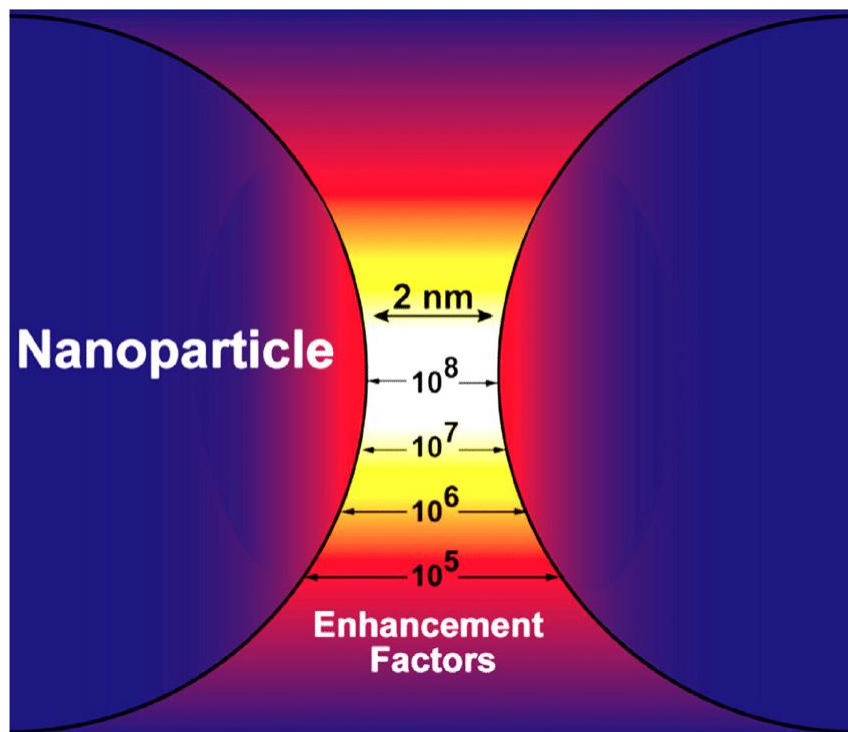


**Enhancement factor
due to SPE > 40!**

Normalized intensity of the main Raman peaks versus the incidence angle of the laser beam for the reference sample (Si) and two PhC samples (F4, F5).

Dashed line corresponds to the $\cos^2\theta$ dependence; solid lines are given just for eye guide.

Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Степень усиления

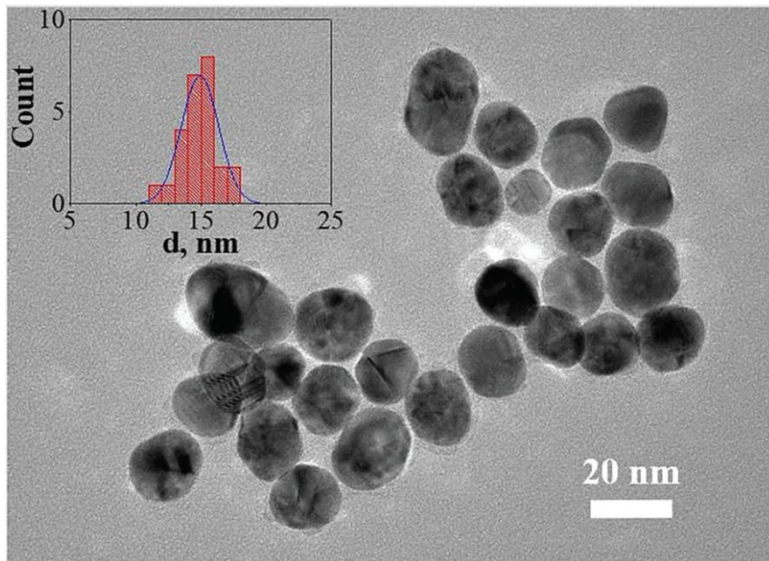
$$SMEF \approx \frac{|E_{loc}(\omega_L)|^4}{|E_{inc}|^4}$$

«Горячая точка» ГКР

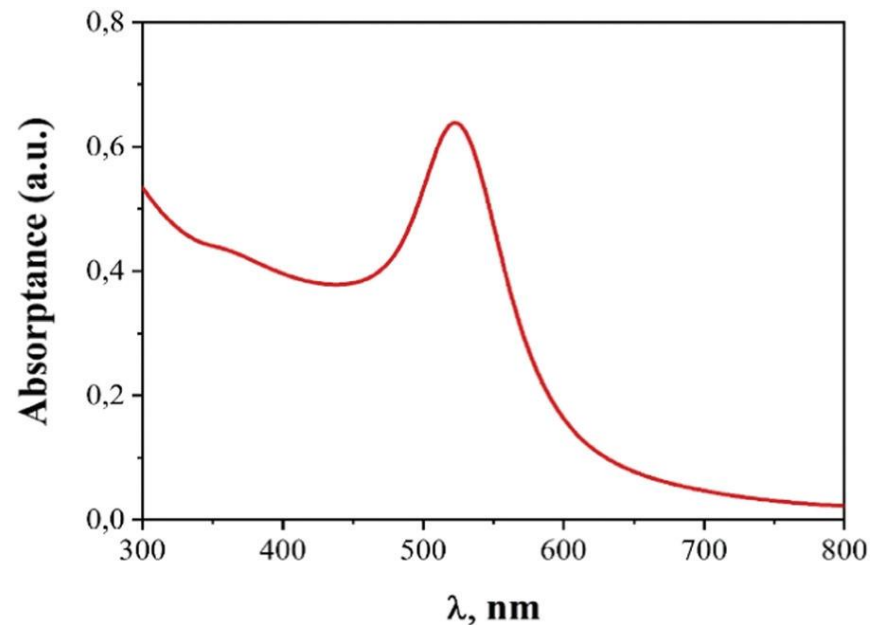
Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Au nanoparticles (NPs) were prepared by reduction from HAuCl_4 using the Turkevich citrate method (J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **11**, 55).

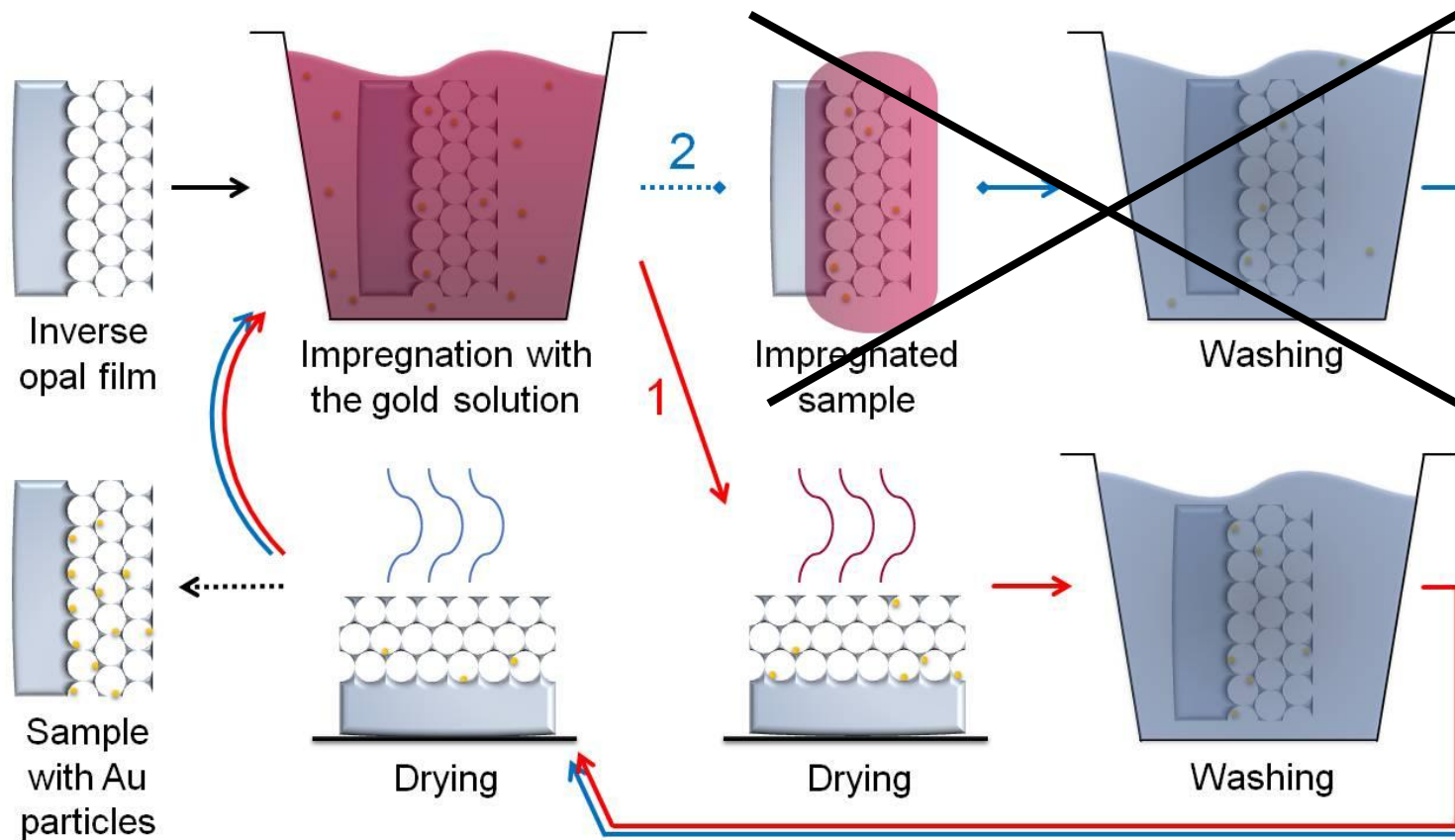


TEM image of Au NPs
 $d = 15 \pm 2$ nm



Absorbance spectrum of Au NPs

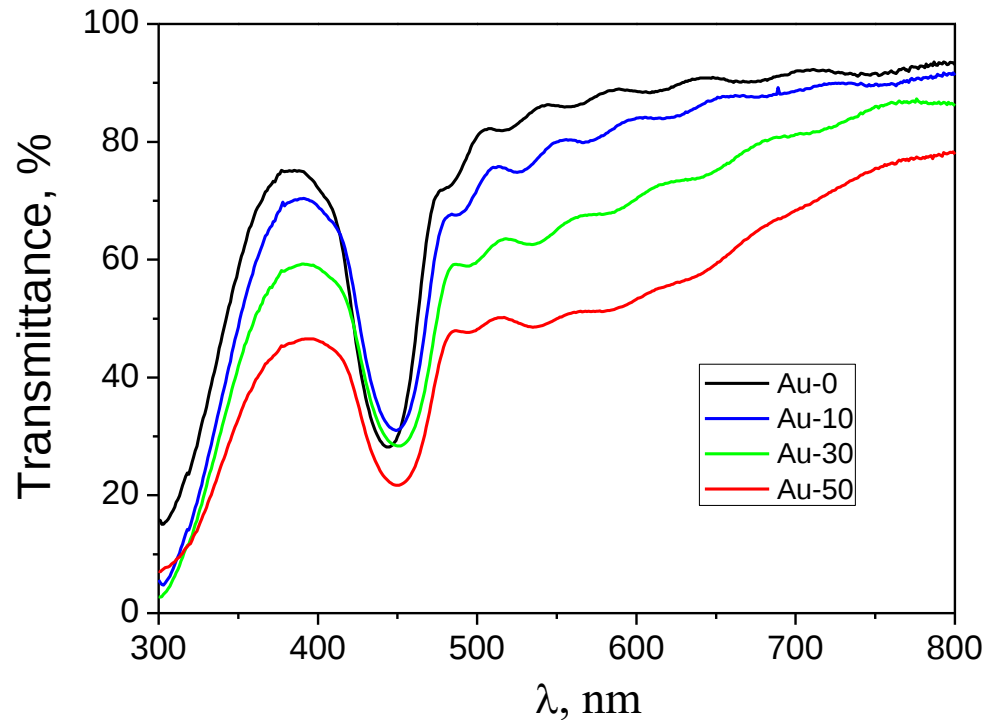
Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Scheme of the Au nanoparticles embedding technique.

S. Klimonsky et al., *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, 2021, **43**, 100899.

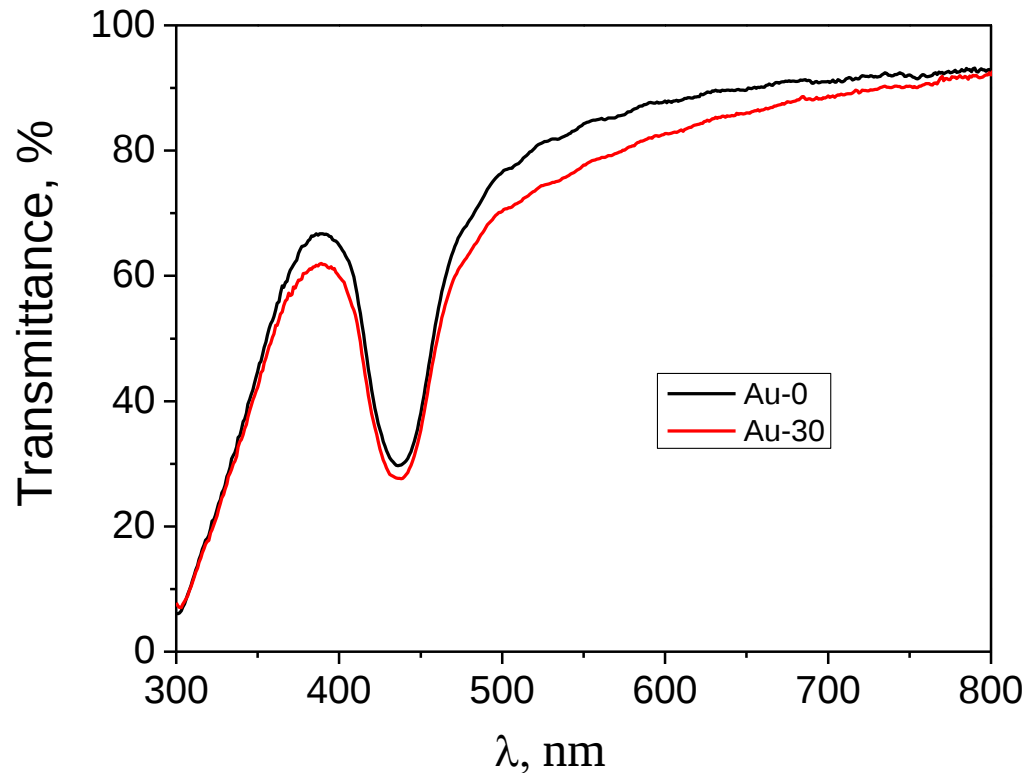
Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Transmittance spectra of an inverse PhC film after a different number of gold infiltration cycles

S. Klimonsky et al., *Photonics Nanostruct. Fundam. Appl.*, 2021, **43**, 100899.

Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)

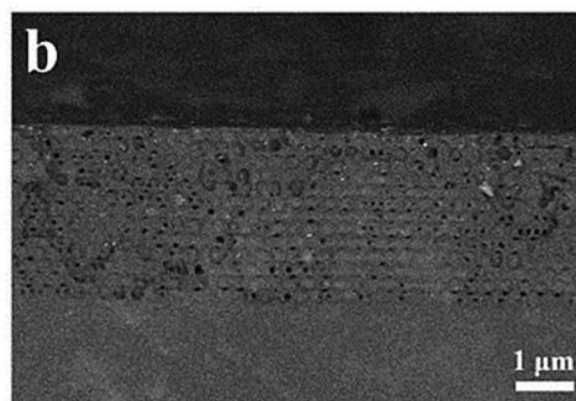
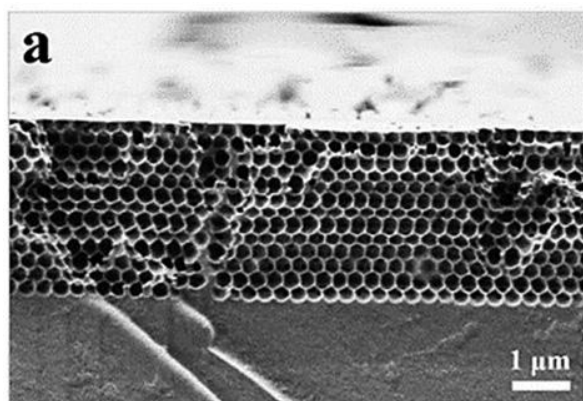


M. Ashurov, B. Abdusatorov,
A. Baranchikov, S. Klimonsky,
Phys. Chem. Chem. Phys.,
2021, **23**, 20275.

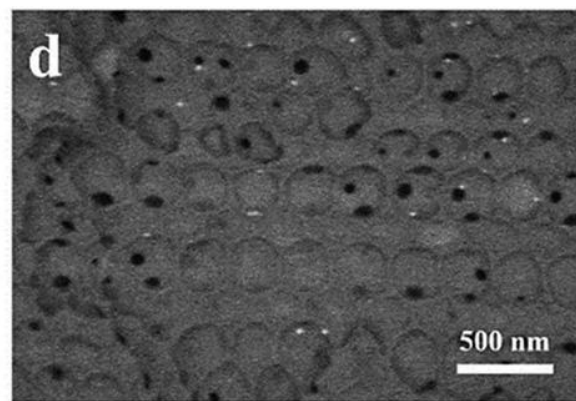
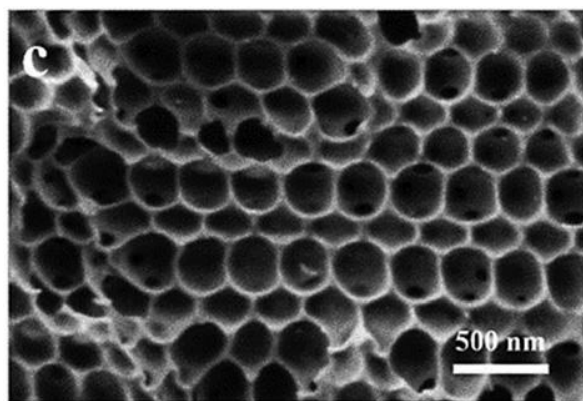
Transmittance spectra of sample 1 before (black line) and after (red line) of 30 cycles of Au NPs infiltration (corresponding surface concentration of gold is about $0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Wide absorption band between 550 and 700 nm is associated with clusters of Au NPs.

Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



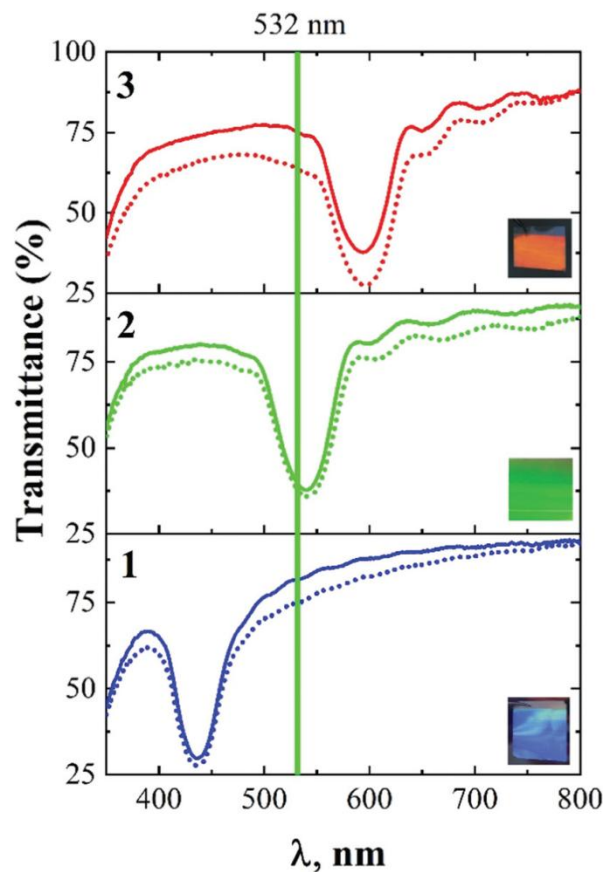
2 μm



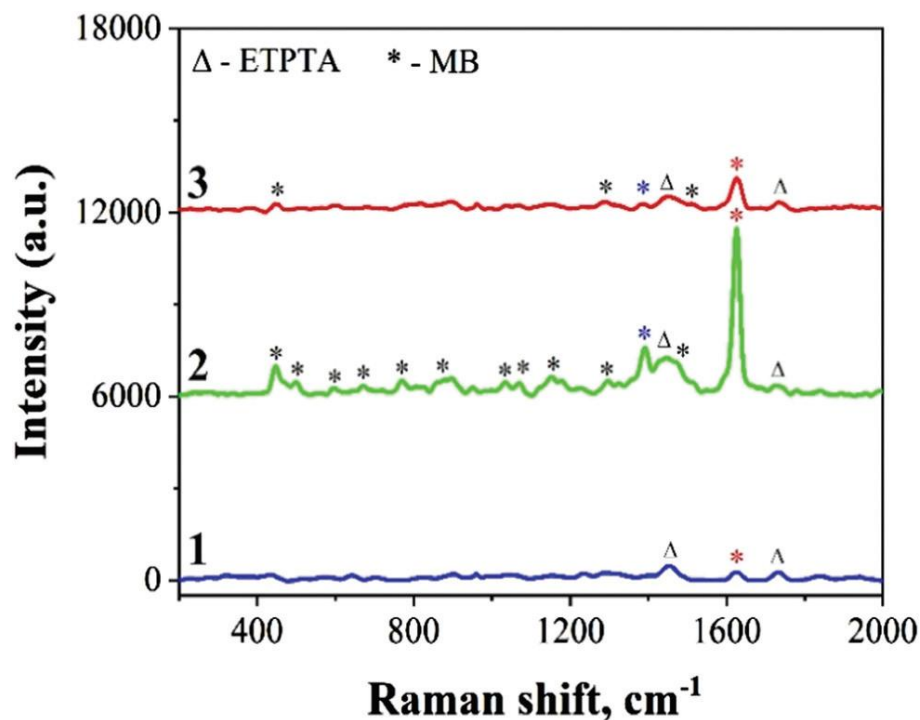
SEM images of the cross-section of sample 2 after gold embedding:
a and c – in secondary electrons; b and d – in backward-reflected electrons.

M. Ashurov, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, S. Klimonsky,
Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, **23**, 20275.

Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Transmittance spectra of various samples before (solid lines) and after (dotted lines) of Au NPs embedding.
The laser wavelength is 532 nm.

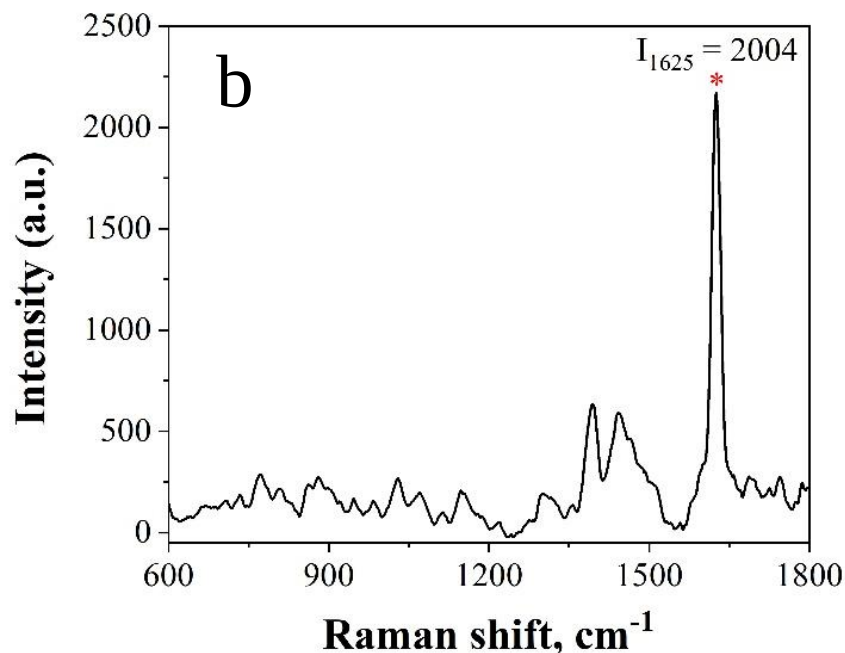
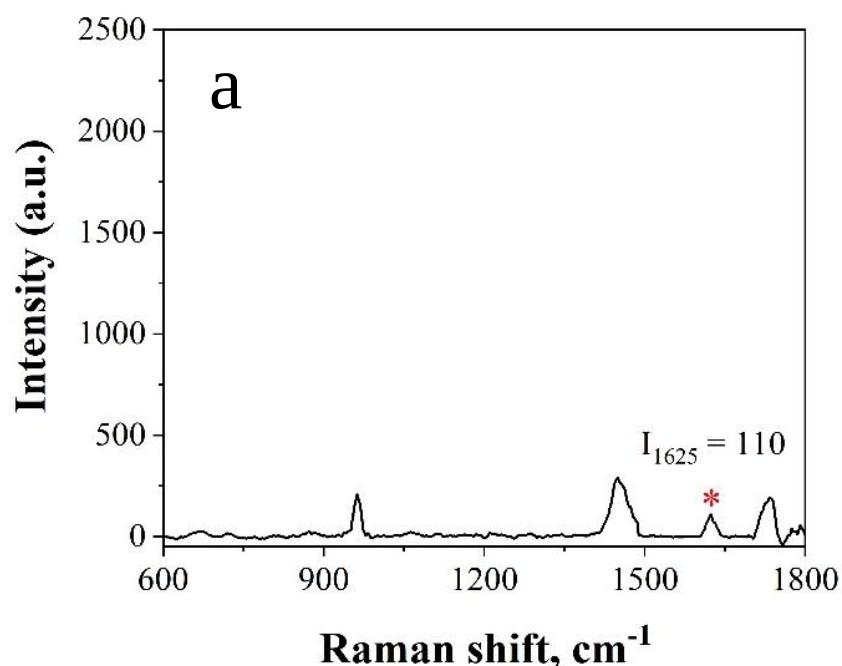


Raman spectra of the same samples after double impregnation with 10^{-4} M MB ethanol-based solution.

* - the main peak of the MB dye.

Δ - ETPTA peaks.

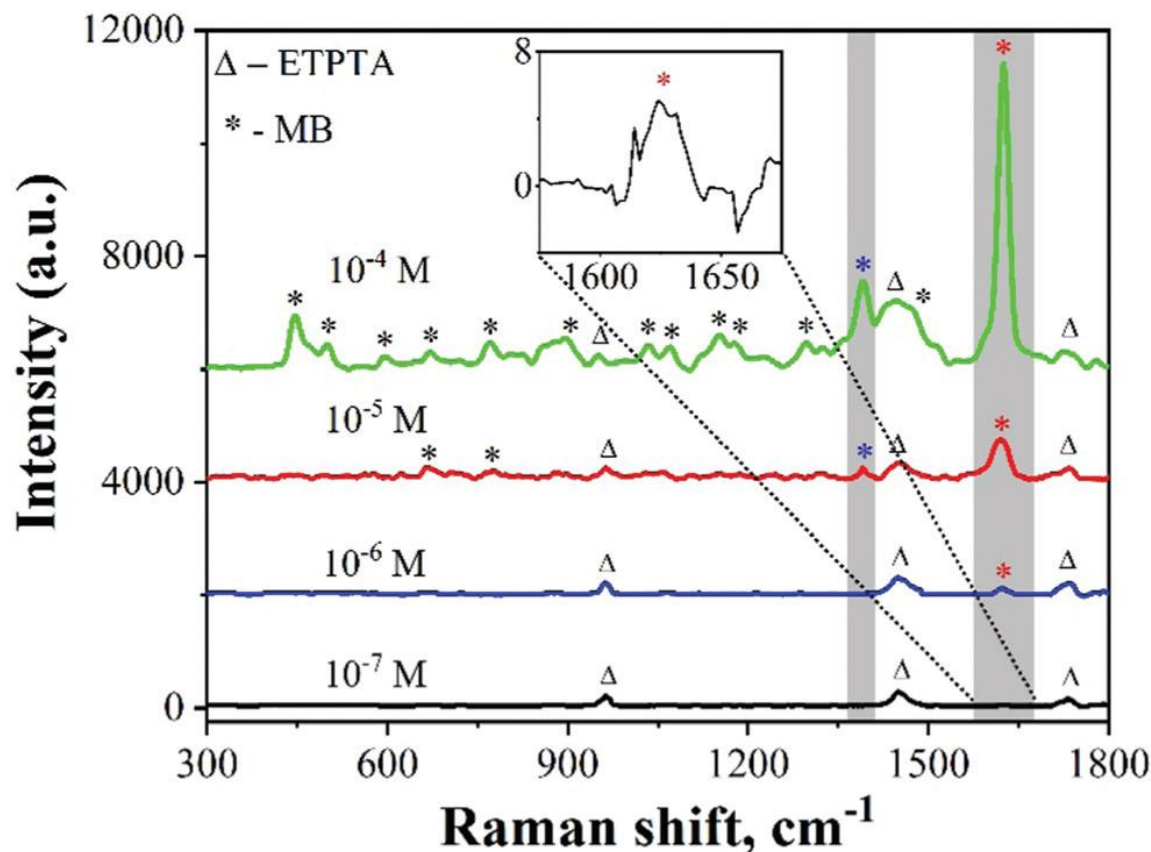
Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР): раствор сравнения



Raman spectra for sample 2 with MB adsorbed from $C = 10^{-6}$ M solution (a) and for the reference sample of 0.2 M MB aqueous solution into a quartz cuvette (b).

M. Ashurov, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, S. Klimonsky,
Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, **23**, 20275
(the Supplementary Information).

Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Raman spectra for various concentrations of MB in solutions impregnating sample 2.

Enhancement factor due to SPE ≈ 20 .

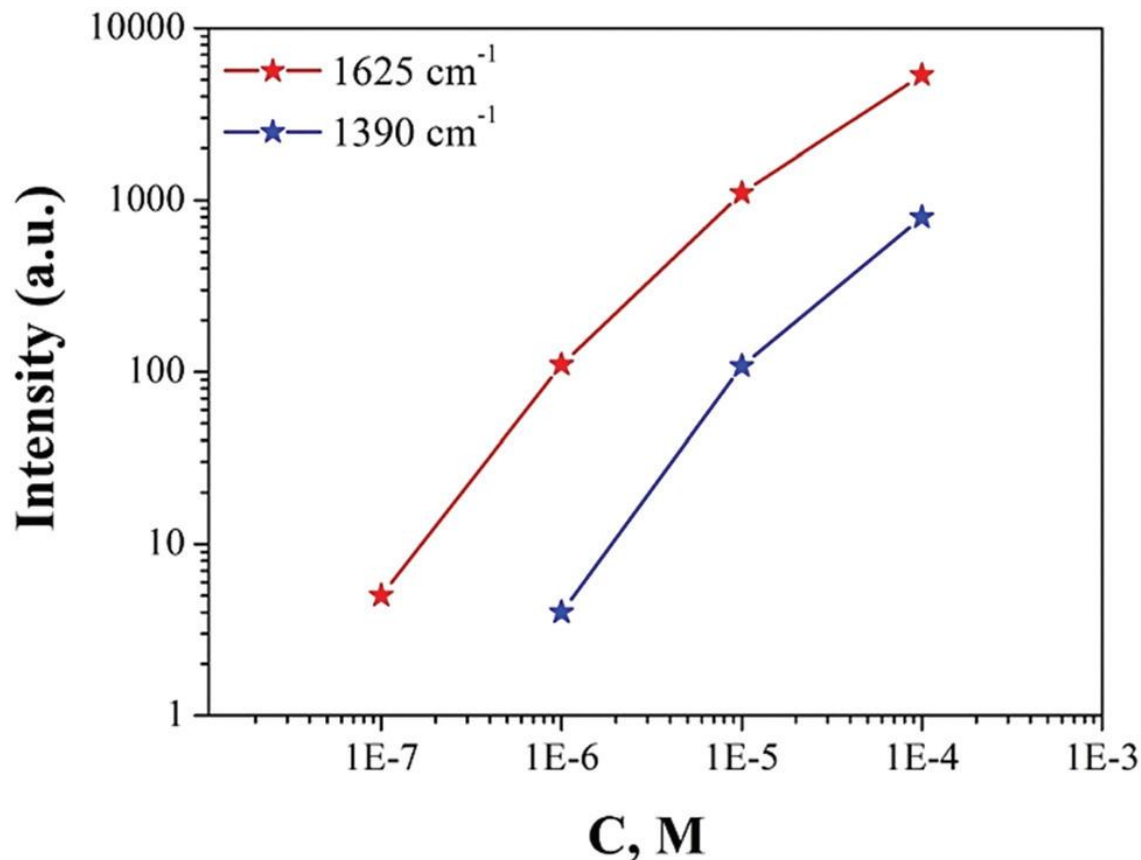
The total enhancement factor (SERS + SPE):

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_0/N_0} \sim 10^5$$

($N = C_1 \cdot N_A \cdot S_{scat} \cdot h$,
 $h \approx 2 \mu\text{m}$ for Au enriched layer in the sample,
 $h_0 \approx 6 \mu\text{m}$ for $C_1 = 0.2 \text{ M}$ MB reference solution).

The detection limit for MB $\approx 10^{-7} \text{ M}$.

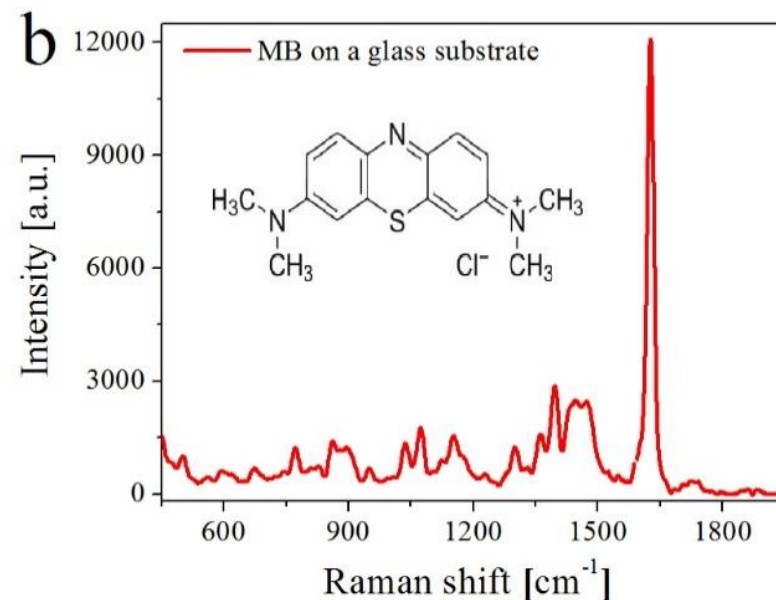
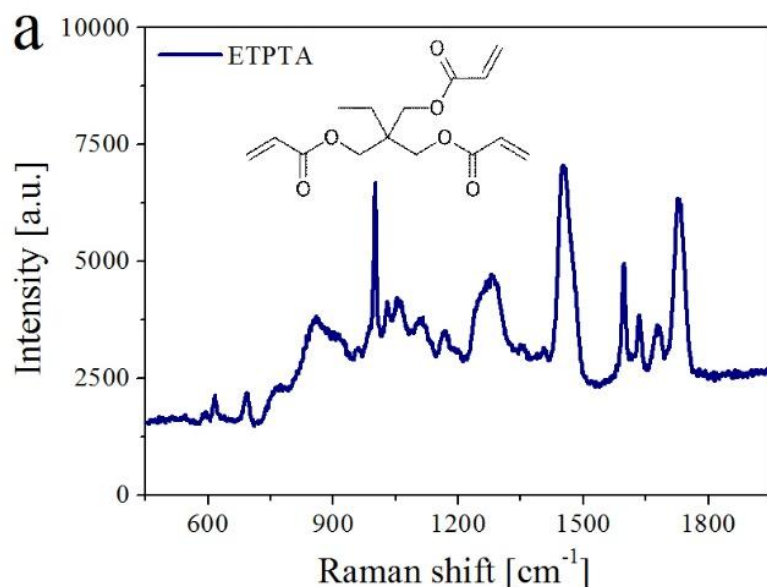
Усиление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР)



Intensities of Raman peaks as functions of MB concentration.

M. Ashurov, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, S. Klimonsky,
Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, **23**, 20275.

Raman peaks for ETPTA and MB



(a) Raman peaks for pure ETPTA film without dye and (b) for MB on a glass substrate. These spectra are in good agreement with the reference data.

M. Ashurov, A. Baranchikov, S. Klimonsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 9630 – Supplementary Information.

Raman peaks for ETPTA and MB



Molecules	Raman shift (cm ⁻¹)	Band assignment
ETPTA	998	out-of-plane bending -CH=CH ₂
	1278	asymmetric stretching of C-O
	1452	sym. def. vib. of =CH ₂
	1635	C=C stretching, polarized
	1681	C=C stretching, strong
	1729	stretching of the -C=O
MB dye	502	skeletal deformation of C-N-C
	596	skeletal deformation of C-S-C
	671	out-of-plane bending of C-H
	770	N-CH ₃ stretching
	1040	C-H in-plane bending
	1186	asymmetric stretching of C-N
	1302	in plane ring deformation of C-H
	1398	asymmetric C-N stretching
	1505	asymmetric stretching of C-C ring
	1629	stretching of the C-C ring

Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and charts*. 3-rd ed. Middlesex. UK, 2001.