

*на правах рукописи*

**Сергеев Александр Александрович**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С НАНОКОМПОЗИТНЫМИ  
СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРНЫХ И БИОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ  
В УСЛОВИЯХ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

01.04.21 – Лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Владивосток, 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
**Вознесенский Сергей Серафимович**

Официальные оппоненты: **Шандаров Станислав Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

**Криштоп Виктор Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук (ИПЛИТ РАН)», г. Москва.

Защита диссертации состоится «26» декабря 2014 г. в 14 час. на заседании диссертационного совета Д005.007.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690041, Владивосток, ул. Радио, дом 5, ауд. 510.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАПУ ДВО РАН и на сайте ИАПУ по электронному адресу <http://www.iacp.dvo.ru/russian/institute/dissertation/notice.html>

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук,  
доцент



Гамаюнов Е.Л.

# I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность проблемы

Развитие оптики и, в первую очередь, лазерной физики во многом определяется созданием функциональных материалов с заданными свойствами и характеристиками, которые обеспечивают решение задач повышения быстродействия, стабильности и чувствительности различного рода устройств, связанных с генерацией, детектированием, передачей и обработкой оптических сигналов. Это, в первую очередь, нанокompозитные фотонно-кристаллические, волноводные и плазмонные структуры различных типов, формируемые с применением технологий наноразмерной физики. Взаимодействие лазерного излучения с такими структурами может приводить либо к изменению параметров излучения (обращение волнового фронта, изменение состояния поляризации, изменение амплитудно-частотных характеристик), либо к изменению оптических характеристик самого материала (показателя преломления, коэффициента поглощения и т.д.). Широкий диапазон регистрируемых оптических параметров и характеристик нанокompозитных материалов при взаимодействии с лазерным излучением и внешней средой используется для создания различных функциональных устройств фотоники и сенсорики.

Бурно развивающимся способом формирования функциональных оптических материалов является применение методов «зеленой химии», заключающихся в отказе от использования токсичных органических растворителей и переходе к возобновляемым природным ресурсам. Данные методы предполагают новый подход к формированию функциональных материалов – биомиметическое моделирование, сущность которого заключается в исследовании природных механизмов организации различного рода природных материалов и структур и синтеза на основании полученных знаний новых классов материалов и структур.

Области применения биомиметических материалов в современных технологиях практически не ограничены, однако для исследования в рамках данной диссертационной работы выделено два основных направления использования получаемых структур – это мониторинг физического и химического состояния газовых сред и системы управления лазерным излучением. Перспективность применения лазерных технологий в области создания химических сенсорных систем в первую очередь связана с обеспечением высокой чувствительность получаемых устройств, их миниатюризацией, высокой взрыво- и помехозащищенностью. Общим принципом построения таких структур является модификация матричного материала оптически активным веществом, которое инициирует изменение параметров лазерного излучения при взаимодействии с окружающей средой. В зависимости от решаемой задачи, в качестве матрицы могут использоваться как тонкие пленки (толщиной менее 1 мкм), так и объемные структуры, толщиной более 1 мм.

В результате проведенного анализа, для формирования сенсорных структур были выбраны природные полисахариды хитозан и каррагинан. Обладая нетоксичностью и биосовместимостью, указанные полисахариды являются пленкообразующими и оптически прозрачными [1\*, 2\*]. Кроме того, хитозан обладает ранозаживляющими свойствами и имеет хорошие сорбционные характеристики по отношению к парам воды [3\*], что открывает возможности для его использования в системах мониторинга уровня относительной влажности окружающей среды и проведения различного рода биомедицинских

исследований. В настоящее время, в качестве оптически активного вещества в системах мониторинга химического состава окружающей среды, широко используются амфотерные и анионные индикаторы [4\*]. Однако их использование в комплексах с хитозаном и каррагинаном, например, для регистрации газообразного аммиака и хлороводорода и особенности взаимодействия таких комплексов с лазерным излучением не изучалось. Открытым остается вопрос сохранения чувствительности и селективности внедренного в полисахаридную матрицу индикатора к аналиту в процессе многократного воздействия лазерного излучения. Кроме того, несмотря на то, что оптическая прозрачность пленок полисахарида хитозана известна давно, возможность создания оптических волноводных структур на его основе исследована не в полной мере. Вопрос о влиянии уровня относительной влажности на характер распространения лазерного излучения в хитозановых волноводах к настоящему времени не исследовался.

В области систем управления лазерным излучением перспективность исследования определяется возможностью создания активных сред для полностью оптических устройств обработки информации. Здесь можно отметить существующую тенденцию и перспективность создания таких устройств на основе нанокompозитных материалов различной природы. В данной диссертационной работе предлагается использовать материалы на основе квантовых точек, обладающими зависимостью длины волны эмиссии от размеров нанокристаллов, высоким квантовым выходом, значительно лучшими фото- и химической стабильностью по сравнению с органическими красителями и флуорофорами [5\*]. Современные методы золь-гель химии позволяют получать нанокompозиты на основе различных матриц с включенными квантовыми точками с требуемыми квантоворазмерными эффектами. В данной работе впервые исследованы характеристики уникального силикатного нанокompозита на основе квантовых точек сульфида кадмия синтезированного на принципах биомиметики, в котором высокая разница диэлектрических проницаемостей между квантовой точкой и окружающей ее средой приводит к возникновению ряда нелинейно-оптических эффектов, позволяющих рассматривать данный нанокompозит в качестве перспективной среды для создания полностью оптических устройств управления лазерным излучением.

### **Цель и задачи работы**

Областью исследования настоящей диссертационной работы является физика взаимодействия когерентного оптического излучения с веществом и исследование фундаментальных свойств вещества с помощью когерентного излучения методами нелинейной оптики и лазерной спектроскопии (ВАК 01.04.21).

**Целью работы** является исследование особенностей процессов взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными системами на основе самоорганизующихся биополимерных и биосиликатных матриц, в том числе допированных наночастицами и индикаторами, направленных на создание новых оптических хемосенсорных элементов и систем управления лазерным излучением.

Для достижения поставленной цели, необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выбрать методы формирования оптических объемных нанокомпозитов и волноводных структур на основе тонких пленок биополимеров и исследовать особенности взаимодействия лазерного излучения с ними.
2. Исследовать особенности взаимодействия лазерного излучения с многослойными биополимерными структурами в атмосфере воздуха и аммиака. Определить условия, обеспечивающие максимальную чувствительность с сохранением селективности по отношению к аналиту.
3. Исследовать особенности распространения лазерного излучения в волноводных хитозановых пленках в условиях вариации относительной влажности окружающей среды. Определить зависимость величины оптического отклика от типа ионной формы биополимера.
4. Исследовать лазерно-индуцированные фотодинамические эффекты в объемных нанокомпозитных системах на основе квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице. Определить механизмы возникновения лазерно-индуцированной модификации оптических характеристик силикатного нанокомпозита.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Обеспечение селективной регистрации газообразного аммиака, с пределом обнаружения 0.09 ppm, достигается за счет модификации поверхности планарного волновода многослойным биополимерным покрытием на основе полисахаридов хитозана и  $\lambda$ -каррагинана с внедренным индикатором бромтимоловый синий, толщиной 75 нм, показатель преломления которого превышает показатель преломления волновода на 0.015.
2. Доказательство того, что солевые и нейтральные формы хитозана могут служить основой для создания планарных волноводных структур с величиной потерь 0,825-12 дБ/см, определяемой формой полимера, и данные структуры могут использоваться в качестве оптического волноводного сенсора относительной влажности, в котором функции волновода и чувствительного слоя объединены в одной пленке.
3. Создание интегрально-оптического сенсора относительной влажности с чувствительностью не менее 0,015 дБ на один процент относительной влажности, при использовании амплитудных принципов регистрации оптического отклика, обеспечивается за счет выбора показателя преломления подложки, оптимальной толщины пленки и солевой формы хитозана, определяющих его сорбционные характеристики.
4. Доказательство того, что взаимодействие лазерного излучения длиной волны  $\lambda=405$  нм с силикатным нанокомпозитом на основе квантовых точек сульфида кадмия приводит к модификации его оптических характеристик, выражающейся в возникновении динамической фотоабсорбции и фоторефракции с величиной не менее  $\alpha \approx 13.86 \pm 0.001$  см<sup>-1</sup> и  $\Delta n = (5.4 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ , соответственно.

## **Научная новизна работы**

1. Впервые доказана возможность использования многослойного биополимерного покрытия на основе полисахаридов хитозана и  $\lambda$ -каррагинана с внедренным индикатором бромтимоловый синий в качестве селективных чувствительных элементов колориметрических оптических сенсоров сорбционного типа с контролируемыми характеристиками. Предложен способ повышения чувствительности и надежности измерительной системы, а также предотвращения деградации индикатора при длительном воздействии лазерного излучения.
2. Впервые теоретически и экспериментально доказано, что волноводные пленки солевых и нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана могут использоваться для создания сенсоров относительной влажности без формирования дополнительного чувствительного слоя, что позволяет варьировать характеристики сенсорной системы путем использования различных форм хитозановых пленок и подложек.
3. Методом коллинеарного взаимодействия световых лучей с разными длинами волн впервые продемонстрирована возможность использования силикатного наноконтроля с квантовыми точками сульфида кадмия для создания систем управления лазерным излучением путем модификации его оптических характеристик.

## **Практическая значимость диссертационной работы**

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что представленные в ней результаты исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с биополимерными и наноконтрольными материалами открывают возможность создания высокочувствительных оптических измерительных систем физических и химических параметров окружающей среды и нелинейно-оптических материалов, которые могут быть использованы при создании систем мониторинга состояния замкнутых помещений, контроля качества продуктов, систем управления лазерным излучением и при проведении биомедицинских измерений.

## **Апробация результатов работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях и семинарах:

Азиатской школе-конференции физики наноструктур и наноматериалов (ASCO PNN - 2010) (Владивосток, 2010), VII Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2011» (Санкт-Петербург, 2011), International conference «SPIE Optics + Photonics» (San Diego, США 2011), 5-м международном симпозиуме «химия и химическое образование» (Владивосток, 2011), Всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка, 2011), «10th International Conference of the European Chitin Society» (Санкт-Петербург, 2011), Asian school-conference on physics and technology of nanostructured material (Владивосток, 2011), V-й научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011), XI-й Международной Конференции "Современные перспективы в

исследовании хитина и хитозана" (Мурманск, 2012), 9th International Symposium on Polyelectrolytes ISP 2012 (Швейцария, 2012), VIII-й Международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления» (Томск, 2012), Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики - 2012» (Санкт-Петербург, 2012), «20th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology» (Нижний Новгород, 2012), XIV-й школе молодых ученых "Актуальные проблемы физики" (Москва, 2012), 3rd International Colloids Conference Colloids and Energy (21-24 April 2013 Xiamen, China), 2-nd Asian school-conference on physics and technology of nanostructured material (Владивосток, 2013), International Conference Nanomeeting-2013 (May 28-31, 2013, Минск, Беларусь), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), (13-18 июля 2014, Москва).

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов работы обусловлена: использованием современных высокоточных экспериментальных методов нелинейной оптики и спектроскопии; высокой степенью повторяемости результатов; адекватных поставленным задачам современных методов лазерной физики, квантовой и нелинейной оптики; согласием экспериментальных и теоретических результатов с результатами других авторов, полученных в области пересечения объектов и задач исследования.

### **Публикации результатов работы**

Результаты работы были опубликованы в 34 работах, из них 13 статей в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК.

### **Личный вклад автора**

Отдельные этапы работы выполнялись в соавторстве с сотрудниками Института химии ДВО РАН (лаборатория сорбционных процессов, зав. лаб. - д.х.н. С.Ю. Братская и лаборатория коллоидных систем и межфазных процессов, зав. лаб. – чл.-корр. РАН Ю. А. Щипунов) и Института автоматики и процессов управления ДВО РАН.

Методика создания объемных нанокompозитных систем разработана в Институте химии ДВО РАН чл.-корр. РАН Ю. А. Щипуновым и к.х.н. И. В. Постновой.

Методика нанесения хитозановых пленок на диэлектрические подложки разработана в Институте химии ДВО РАН д.х.н. С.Ю. Братской и к.х.н. А. Ю. Мироненко.

Все экспериментальные результаты получены автором лично; все теоретические результаты и обоснования получены лично, либо при непосредственном участии автора.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 263 наименований, включая работы автора. Работа содержит 56 рисунков, 9 таблиц; полный объем работы 139 страниц.

## II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

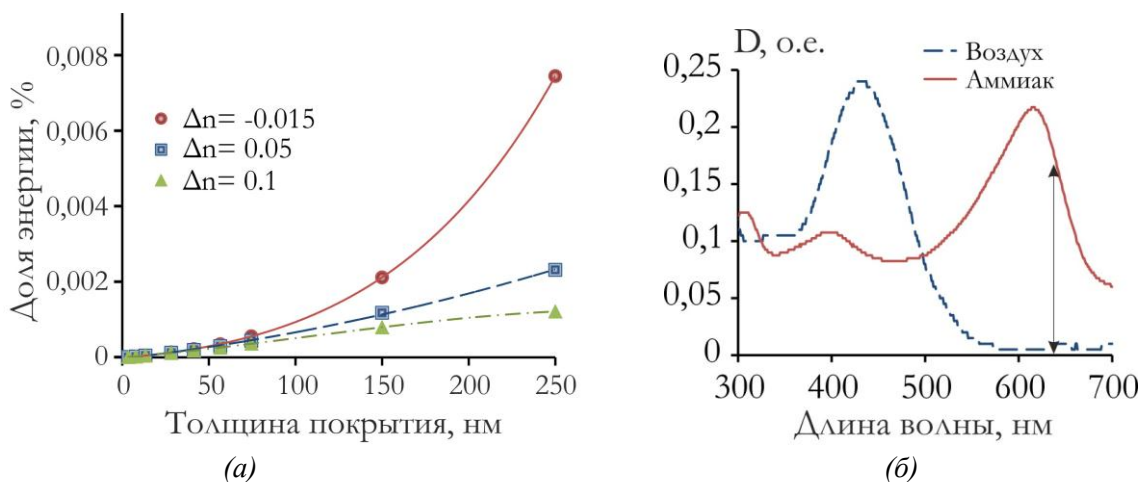
Во **введении** обсуждаются существующие методы создания функциональных устройств лазерной физики и фотоники, их достоинства и недостатки. Обосновывается актуальность, ставятся задачи проводимого исследования, намечаются возможные пути решения поставленных задач. Формулируется цель диссертационной работы и положения, выдвигаемые на защиту, приводится краткое содержание работы.

**Первая глава** посвящена исследованиям особенностей взаимодействия лазерного излучения с многослойной биополимерной структурой, применительно к созданию оптической волноводной сенсорной системы для регистрации газообразных химических веществ в окружающей среде. Классический подход к созданию сенсорных систем такого типа заключается в формировании на поверхности оптического волновода чувствительного слоя, изменяющего свои оптические свойства в присутствии молекул определяемого вещества (аналита). При этом, показатель преломления чувствительного слоя выбирается меньше, чем показатель преломления волновода, что обеспечивает взаимодействие эванесцентного поля распространяющейся волноводной моды с чувствительным слоем. Оптически активное вещество, внедренное в чувствительный слой, изменяет свои оптические характеристики в присутствии молекул аналита, что вызывает модуляцию направляемого волноводом излучения. Однако, в данном случае, с чувствительным слоем взаимодействует только эванесцентная часть распространяющегося в волноводе излучения, что зачастую не позволяет достичь предела обнаружения аналита выше, чем 0,1 ПДК [6\*], и не обеспечивает высокого значения сигнал/шум измерительной системы.

В данной работе предлагается формировать чувствительный слой из материала, показатель преломления которого больше чем показатель преломления волновода. В этом случае, часть энергии распространяющегося излучения будет перераспределяться в чувствительный слой, обеспечивая увеличение доли энергии излучения, взаимодействующего с чувствительным слоем, определяемой разницей показателей преломления волновода ( $n_B$ ) и чувствительного слоя ( $n_C$ ) и толщиной последнего (рис. 1а). На основе методов конечной разности во временной области (FDTD) исследованы особенности распространения излучения в такой структуре и определена оптимальная толщина покрытия, обеспечивающая наибольшую чувствительность при максимально возможном соотношении сигнал/шум.

В качестве способа формирования такого чувствительного слоя предлагается использование электростатической самоорганизации противоположно заряженных природных полисахаридов хитозана и  $\lambda$ -каррагинана на поверхности стеклянного эффузионного волновода. При этом разница показателей преломления между волноводом и чувствительным слоем составляет порядка  $\Delta n = n_B - n_C = -0.015$ .

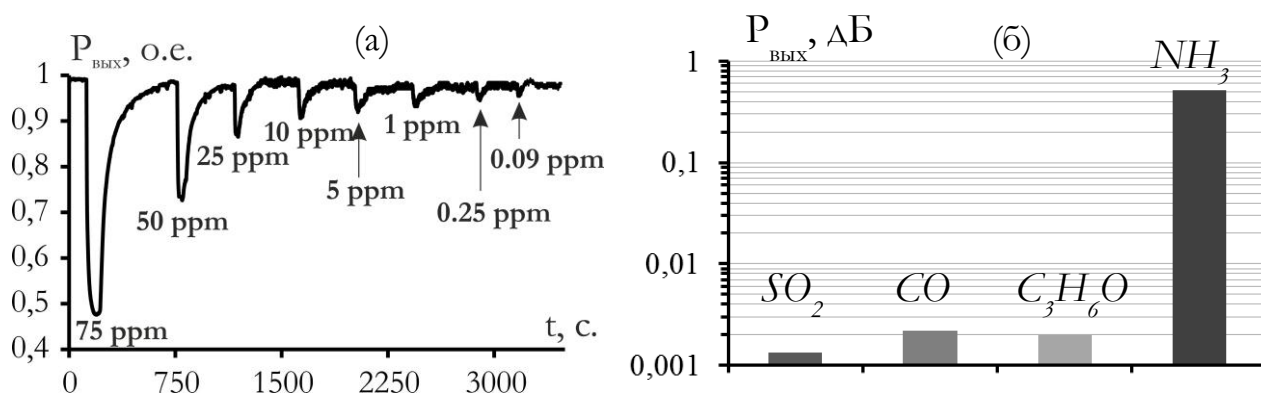




**Рис. 1.** (а) результаты численных расчетов количества энергии поля волноводной моды, взаимодействующей с чувствительным слоем в зависимости от показателя преломления и толщины слоя, (б) спектры оптической плотности индикатора БТС в многослойных пленках хитозан/каррагинан в атмосфере воздуха и паров аммиака.

Оценка применимости данной структуры при создании оптических хемосенсорных систем, проводилась на примере аммиака в качестве аналита, оптически активным веществом для которого является индикатор бромтимоловый синий. Формирование хемосенсорного отклика происходит за счет возникновения в атмосфере аммиака дополнительной полосы поглощения вблизи длины волны гелий-неонового лазера  $\lambda = 633$  нм (рис. 1б), при этом величина оптического поглощения пропорциональна концентрации аммиака. В этом случае, направляемое волноводом излучение ( $\lambda = 633$  нм) взаимодействует с чувствительным слоем и ослабляется в присутствии молекул аммиака (рис. 2а). Измерение мощности прошедшего излучения и решение обратной задачи позволяет определять концентрацию аммиака в окружающей среде.

Экспериментально достигнутый минимальный предел обнаружения аммиака был получен для покрытия, состоящего из 12 бислоев хитозан/каррагинан, и составил 0,09 ppm, что соответствует  $3,21 \cdot 10^{-3}$  ПДК. Полученный предел обнаружения аммиака, как минимум в 2,5 раза выше, чем для сенсоров аналогичной конструкции, а срабатывание и восстановление сенсора происходит как минимум в пять раз быстрее.



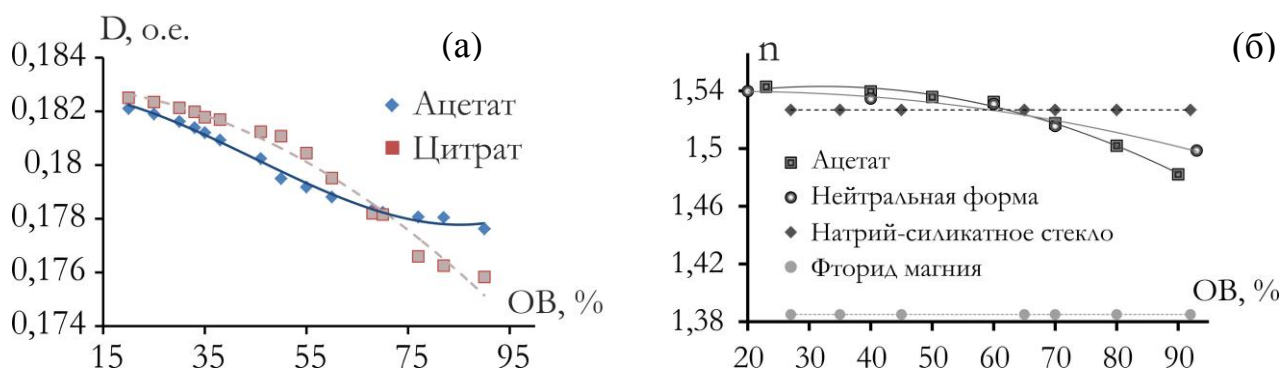
**Рис. 2.** Результаты исследования хемосенсорного отклика многослойного биополимерного покрытия: (а) отклик на присутствие аммиака различных концентраций, (б) Сравнение величины оптического отклика для 10 ppm аммиака и других газов.

Результаты исследования селективности демонстрируют возможность регистрации 0.5 максимальной разовой ПДК аммиака, в присутствии посторонних газов существенно больших концентраций, кроме того величина отклика на 10 ppm аммиака, практически на три порядка превышает величину отклика на аналогичную концентрацию приоритетных загрязнителей атмосферы и газов-метаболитов (рис. 2б).

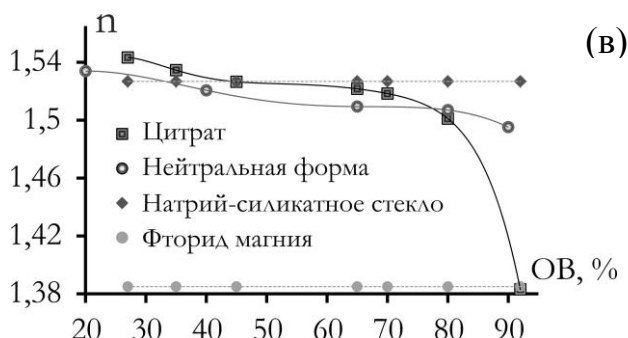
**Вторая глава** содержит впервые полученные результаты количественного и качественного сравнения оптических характеристик волноводных хитозановых пленок различных форм в зависимости от уровня относительной влажности окружающей среды.

Установлено, что при сорбции молекул воды происходит уменьшение показателя преломления и оптической плотности хитозановой пленки. Величина изменения показателя преломления волноводной пленки при увеличении уровня относительной влажности от 20% до 92% определяется формой полисахарида и составляет  $\Delta n_A=0.04$  для ацетата хитозана и  $\Delta n_C=0.145$  для цитрата хитозана (рис. 3). Величина изменения оптической плотности составляет порядка  $D \approx 0,005 \pm 0.0005$ .

Разработана технология создания волноводных структур на основе хитозановых пленок различных форм, на подложках из натрий-силикатного стекла ( $n=1.515$ ) и фторида магния ( $n=1.385$ ). Установлено, что величина затухания существенно зависит от ионной формы полимера и изменяется в пределах от  $\alpha_H=12$  дБ/см для нейтральной формы хитозана до  $\alpha_C=0,825$  дБ/см для цитрата хитозана.

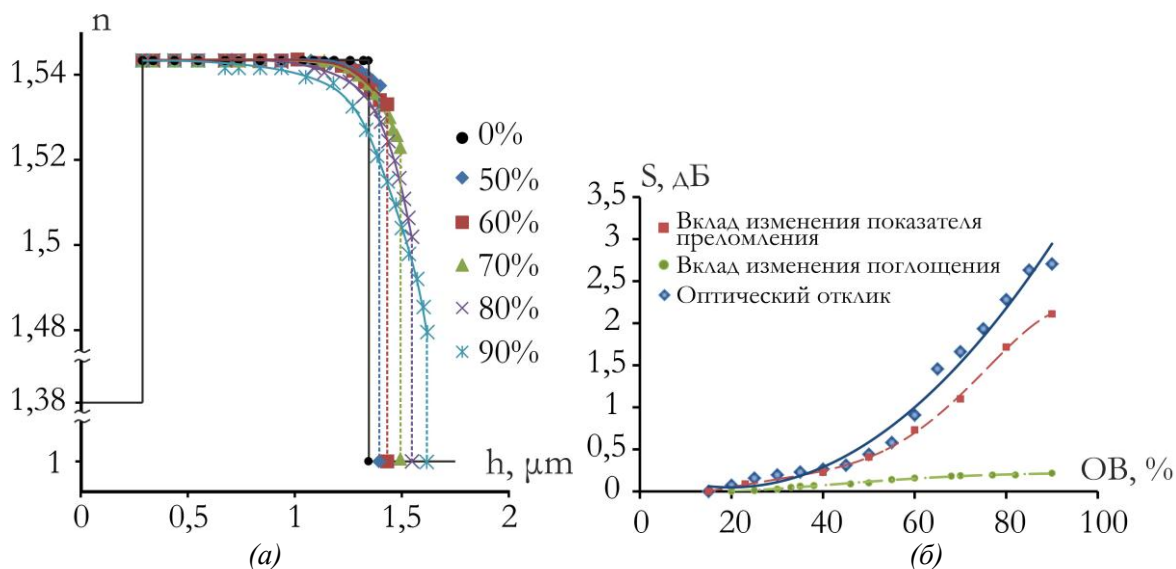


**Рис. 3.** Зависимость оптических характеристик различных форм хитозана от уровня относительной влажности окружающей среды: (а) оптическая плотность (б) показатель преломления ацетата хитозана и его нейтральной формы (в) показатель преломления цитрата хитозана и его нейтральной формы.



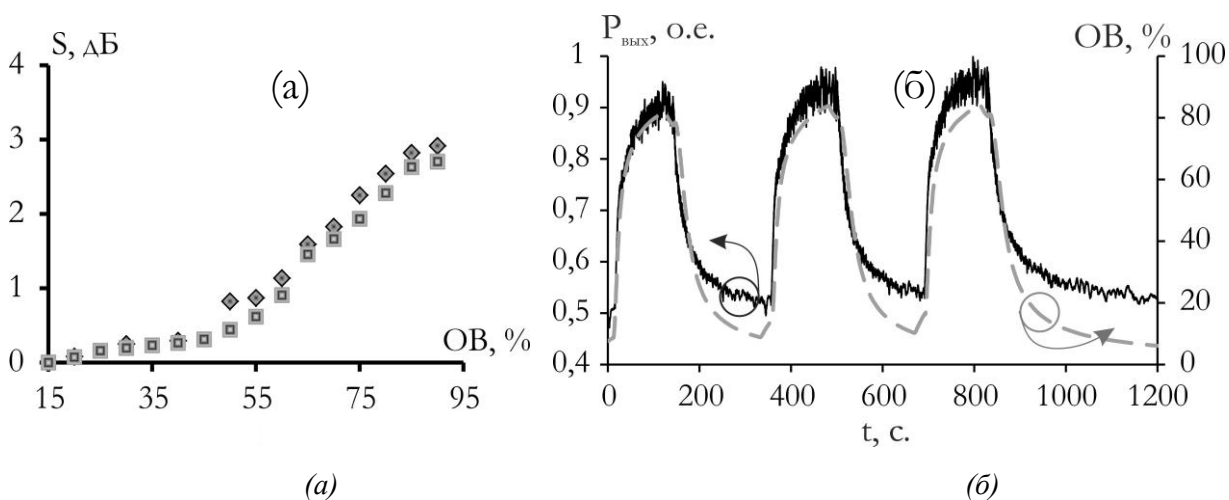
Теоретически и экспериментально доказано, что волноводные пленки солевых и нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана могут использоваться для создания сенсоров относительной влажности без формирования дополнительного чувствительного слоя. При этом, установлено, что сорбция молекул воды хитозановой пленкой приводит к

возникновению градиента ее показателя преломления в направлении окружающей среды – подложка, формируя оптический отклик (рис. 4а). Несмотря на то что оптический отклик частично формируется за счет просветления пленки (вследствие уменьшения рассеяния на внутренних неоднородностях), его величина в первую очередь зависит от характера изменения показателя преломления волноводного слоя (рис. 4б).



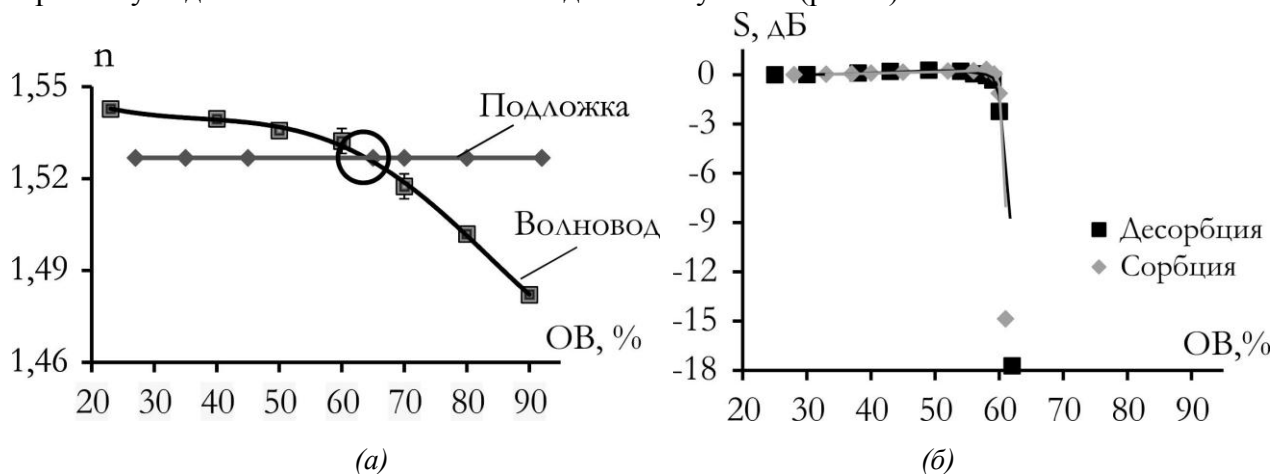
**Рис. 4.** Механизм формирования сенсорного отклика в волноводных хитозановых структурах: (а) результаты численных расчетов распределения профиля показателя преломления волноводного слоя при различных значениях относительной влажности, (б) вклады изменения показателя преломления и коэффициента поглощения волноводного слоя в оптический отклик.

Установлено, что пленки солевых форм ацетата хитозана могут быть использованы для определения относительной влажности в диапазоне 15-90% с чувствительностью до  $0,018 \pm 0,002$  дБ на один процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд, а пленки нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана - в диапазоне 20-90% с чувствительностью до  $0,0325 \pm 0,0005$  дБ на процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд (рис. 5).



**Рис. 5.** Сенсорный отклик хитозановых волноводов на изменение уровня относительной влажности: а) пороговая чувствительность, б) динамика отклика.

Экспериментально доказана возможность использования пленок солевых форм ацетата и цитрата хитозана для создания пороговых сенсоров относительной влажности с отношением сигнал/шум не менее 18 дБ. В этом случае, достижение определенного уровня относительной влажности приводит к нарушению соотношения  $n_B > n_C$ , являющегося необходимым условием реализации эффекта полного внутреннего отражения, что приводит к резкому падению интенсивности выходного излучения (рис. 6).



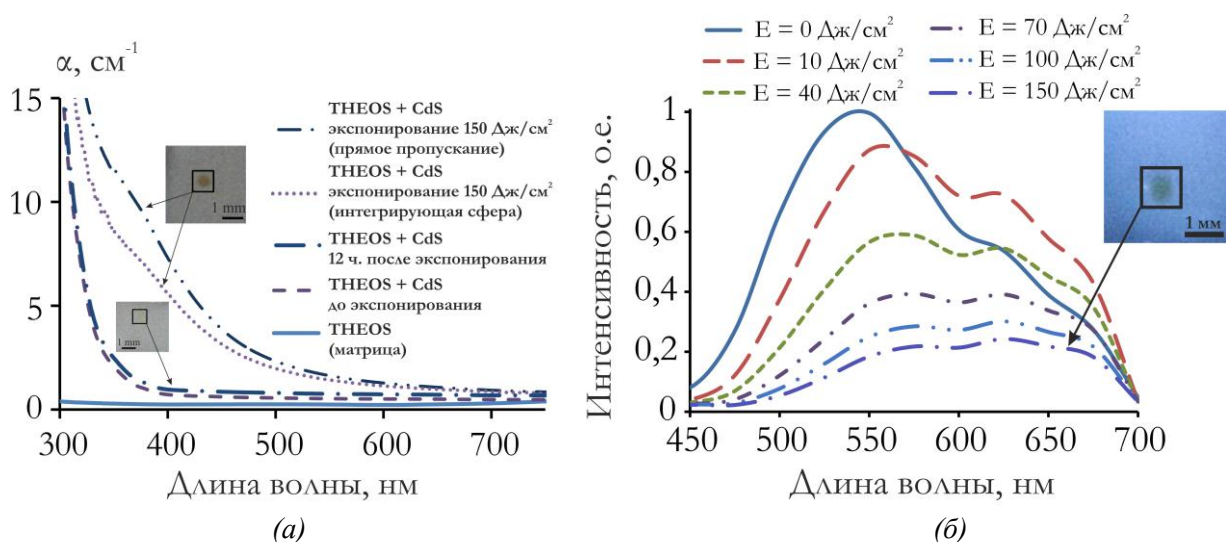
**Рис. 6.** Пороговые сенсоры относительной влажности на основе волноводных пленок хитозана: (а) зависимость показателей преломления волноводного слоя и подложки от уровня относительной влажности, (б) сенсорный отклик.

При этом вариация порога срабатывания сенсора может достигаться использованием подложки с другим показателем преломления, изменением показателя преломления волноводной пленки, а также длиной волны возбуждающего волновод излучения.

**Третья глава** посвящена исследованию нелинейно-оптических нанокompозитных материалов на базе квантовых точек полупроводников, внедренных в оптически прозрачные матрицы, как основы для создания систем управления лазерным излучением.

Впервые установлено, что нанокompозит образованный квантовыми точками сульфида кадмия внедренных в силикатную матрицу обладает эффектом фотодинамического изменения показателя преломления и коэффициента поглощения. Внедрение квантовых точек в силикатную матрицу проводилось с помощью прекурсора тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТНЕОС).

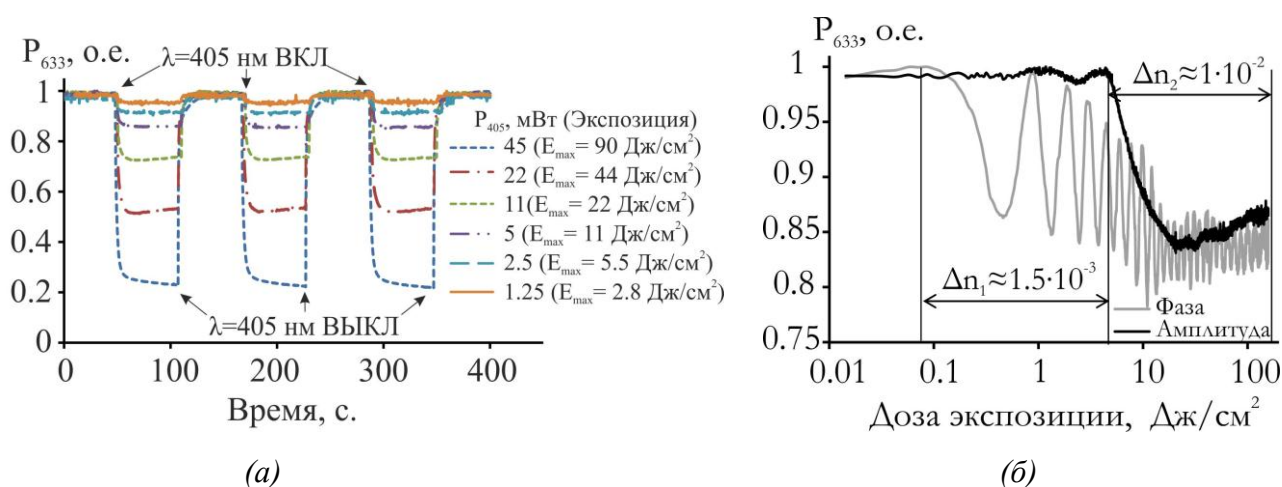
Установлено, что в результате экспонирования нанокompозита излучением соответствующей ширине запрещенной зоны CdS ( $\lambda < 450$  нм) возникает изменение величины его оптического поглощения в спектральном диапазоне 300-700 нм (рис. 7). При облучении образцов лазерным излучением с  $\lambda > 470$  нм эффекта модификации оптических характеристик не было обнаружено вплоть до экспозиции с дозой 500 Дж/см<sup>2</sup>. Кроме того, установлено, что в области модификации (вставка на рисунке 7б и соответствующий ей график 2) наблюдается существенное изменение спектра люминесценции по отношению к исходному (график 1), что может свидетельствовать об увеличении размеров излучающих центров.



**Рис. 7.** Модификация оптических характеристик нанокompозита излучением с  $\lambda=405,9$  нм: (а) спектральная зависимость коэффициента поглощения, (б) Изменение положения максимума спектра люминесценции ((1) – неэкспонированная область; 2 – экспонированная область; 3 – матрица (THEOS)).

Особенностью исследованного материала является необходимость формирования в нем активной зоны путем предварительной модификации УФ излучением (в нашем случае с  $\lambda=405$  нм при дозе экспозиции  $E \approx 150$  Дж/см<sup>2</sup>). При этом после прекращения модифицирующего воздействия величина оптического поглощения облученной зоны стремится к исходной, но не достигает ее, оставаясь на несколько более высоком уровне, формируя активную зону в которой возникают лазерно-индуцированные изменения коэффициента поглощения и показателя преломления.

Методом коллинеарного взаимодействия световых лучей с разными длинами волн [7\*] подтверждена возможность использования данного нанокompозита для создания систем управления лазерным излучением. При использовании круговой поляризации модифицирующего излучения, достигнутые величины фотодинамического изменения коэффициента поглощения и показателя преломления составили  $\alpha \approx 13.86 \pm 0,001$  см<sup>-1</sup> и  $\Delta n = (5.4 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ , при дозе экспозиции 90 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 8).

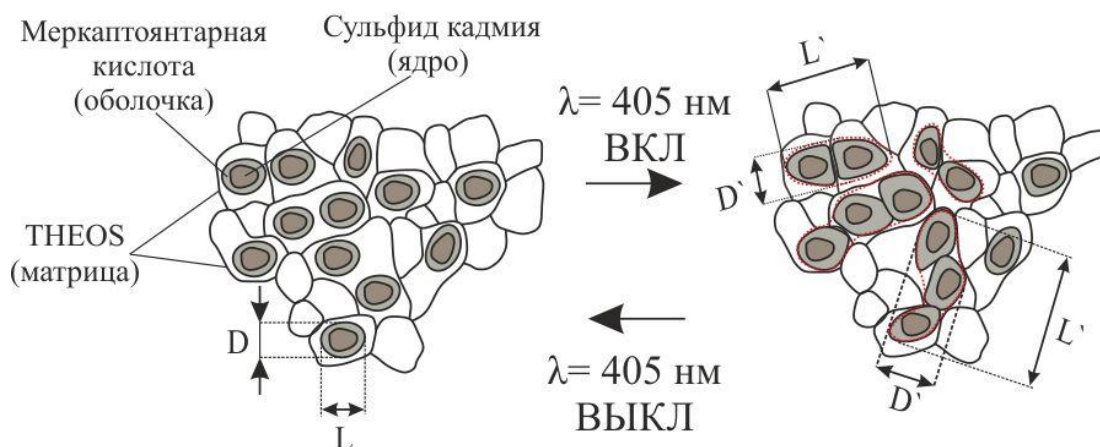


**Рис. 8.** Динамика изменения фотоиндуцированного поглощения (а) и сдвига фазы (б).

Величина оптического отклика ЭЗ (мощности излучения  $\lambda=633$  нм, прошедшего через НКТ) также зависит и от поляризации модифицирующего излучения. Так, при равной дозе экспозиции модифицирующим излучением с линейной и круговой поляризацией, наблюдается плавное возрастание величины оптического отклика при изменении угла поляризации модифицирующего излучения от 0 до 50 градусов (практически двукратное при 50 градусах) и плавное убывание при изменении от 50 до 90 градусов.

Полученные результаты указывают, на то, что при взаимодействии лазерного излучения с силикатным наноккомпозитом происходят структурные изменения последнего, вызванные изменением взаимной ориентацией квантовых точек и увеличением их размеров.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлен факт изменения размеров неоднородности электронной плотности образцов при воздействии излучения с  $\lambda=405.9$  нм. Установлено, что в процессе поглощения дозы УФ излучения, квантовые точки, которые близко расположены в матрице, начинают взаимодействовать между собой, образуя агрегаты из 2-4 частиц. Насыщение наступает, когда все потенциально возможные объединения квантовых точек реализуются. Это состояние нестабильно и возможно только при наличии УФ излучения (рис. 9).



**Рис. 9.** Схематическое изображение процессов, происходящих в силикатном наноккомпозите при воздействии излучения с  $\lambda = 405.9$  нм.

После выключения УФ излучения наступает стадия релаксации, при которой происходит восстановление формы и размера наночастиц до их первоначального состояния. Наблюдается устойчивое повторение результатов в последующих циклах экспозиции/релаксации.

В **заключении** приводятся важнейшие результаты диссертационной работы, обосновывается их значимость и перспективы дальнейших исследований.

### III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Основными результатами диссертационной работы являются:

1. Установлено, что многослойная биополимерная структура, сформированная на поверхности ионообменного волновода с  $\Delta n = -0.015$  и допированная индикатором бромтимоловый синий, обеспечивает ослабление распространяемого в волноводе лазерного излучения на величину не менее 0,1 дБ при концентрации аммиака в окружающей волновод среде равной 0,09 ppm, что позволяет использовать ее в качестве чувствительного элемента интегрально-оптических сенсоров аммиака.

2. Методом спектроскопии волноводных мод подтвержден волноводный характер распространения лазерного излучения в тонких пленках биополимера хитозана. Доказано, что величина затухания существенно зависит от ионной формы полимера и изменяется в пределах от  $\alpha_n = 12$  дБ/см для нейтральной формы хитозана до  $\alpha_{Cl} = 0,825$  дБ/см для цитрата хитозана.

3. Показано, что формирование волноводного слоя из гидрофильного полимера обеспечивает модуляцию амплитуды распространяемого в волноводе лазерного излучения при изменении уровня относительной влажности вследствие формирования градиента показателя преломления по профилю волновода. На основании полученных данных разработаны принципы построения волноводных оптических сенсоров относительной влажности окружающей среды, функционирующих в диапазоне не менее 15-90% с чувствительностью не хуже  $0,015 \pm 0,002$  дБ на один процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд.

4. На примере двух типов ионных форм хитозана продемонстрирована возможность создания пороговых сенсоров относительной влажности, имеющих соотношение сигнал/шум не менее 18 дБ и порог срабатывания при 40% и 60% относительной влажности.

5. Доказана возможность создания оптического модулятора типа «свет-свет» на основе нанокompозита, состоящего из квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице. Установлено, что экспозиция лазерным излучением с  $\lambda = 405,9$  нм вызывает изменение структуры нанокompозита за счет взаимодействия квантовых точек, что приводит к динамическому изменению его оптических характеристик, выражающемся в изменении коэффициента поглощения, показателя преломления и длинноволновому сдвигу максимума люминесценции, определяемых дозой экспозиции. Максимально достигнутые величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения ( $\Delta\alpha \approx 13.86 \pm 0.003$  см<sup>-1</sup>), показателя преломления ( $\Delta n = (5.4 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ ) и сдвига максимума люминесценции ( $\Delta\lambda = 50$  нм) соответствуют дозе экспозиции  $E = 90$  Дж/см<sup>2</sup>.

6. Установлено, что величина оптического отклика нанокompозита, состоящего из квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице, зависит от поляризации модифицирующего излучения и достигает максимального значения при угле поляризации порядка 50°, что является дополнительной возможностью управления оптическим излучением.

## Использованная литература

- 1\*. Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение //М: Наука. – 2002. – 386 с.
- 2\*. Murray C. A., Dutcher J. R. Effect of changes in relative humidity and temperature on ultrathin chitosan films //Biomacromolecules. – 2006. – Т. 7. – №. 12. – С. 3460-3465.
- 3\*. Mathiasb O. K. Determination and modelling of moisture sorption isotherms of chitosan and chitin //Acta Chim. Slov. – 2008. – Т. 55. – С. 677-682.
- 4\*. Qazi H. H., Mohammad A. B., Akram M. Recent progress in optical chemical sensors //Sensors. – 2012. – Т. 12. – №. 12. – С. 16522-16556.
- 5\*. Bera D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: a review //Materials. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 2260-2345.
- 6\*. Courbat J. et al. Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Т. 143. – №. 1. – С. 62-70.
- 7\*. Wiedemann U., Alt W., Meschede D. Switching photochromic molecules adsorbed on optical microfibres //Optics express. – 2012. – Т. 20. – №. 12. – С. 12710-12720.

### Материалы диссертационной работы полностью отражены в следующих публикациях в журналах из перечня ВАК:

1. Галкина А.Н., Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., **Сергеев А.А.** Наноструктурные особенности биокремния морского происхождения // Химическая физика и мезоскопия - 2009. - Т.11 - №3 - С.310-314.
2. Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Галкина А.Н., **Сергеев А.А.** Морфологические, оптические и структурные характеристики спикул стеклянных губок и фоторецепторная гипотеза их жизнеобеспечения // Биофизика - 2010. - Т.55 - № 1 - С.107–112.
3. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Кульчин Ю.Н., **Сергеев А.А.** Наноструктурированные морские биоминералы - перспективный прототип для биомиметического моделирования // Российские нанотехнологии. – 2010 - Т.5 - №1–2 - С.126-133.
4. Mironenko A., **Sergeev A.**, Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Design and fabrication of a chitosan based integrated optical device for humidity sensing // //Proc. of SPIE. – Т. 8093. – С. 809320-809320-7.
5. **Sergeev A.A.**, Voznesenskiy S.S., Bratskaya S.Y., Mironenko A.Y., Lagutkin R.V. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films // //Physics Procedia. – 2012. – Т. 23. – С. 115-118.
6. Вознесенский С.С., **Сергеев А.А.**, Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Колчинский В.А. Влияние относительной влажности среды на оптические и волноводные характеристики тонких хитозановых пленок //Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. - № 5. - С. 56-62.
7. Вознесенский С.С., **Сергеев А.А.**, Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Непомнящий А. В. Оптические сенсоры для детектирования паров аммиака на основе многослойных биополимерных покрытий с внедренным рН индикатором //Доклады Томского



- государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2012. - №2(26). - ч.2. - С. 158-161.
8. Mironenko A.Yu., **Sergeev A.A.**, Marinin D.V., Voznesenskiy S.S., Bratskaya S.Yu. pH-indicators doped polysaccharide LbL coatings for hazardous gases optical sensing //Carbohydrate polymers. – 2013. – Т. 92. – №. 1. – С. 769-774.
  9. Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu., Kulchin Yu.N. Integrated-optical sensors based on chitosan waveguide films for relative humidity measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Т. 188. – С. 482-487.
  10. **Sergeev A.**, Voznesenskiy S., Galkina A., Nepomnyaschiy A., Sergeeva K. Photodynamic Effects in Nanocomposites Based on Quantum Dots of Cadmium Sulfide Embedded in a Silicate Matrix, in their Interaction with the Laser Beam //Solid State Phenomena. – 2014. – Т. 213. – С. 186-191.
  11. Galkina A., **Sergeev A.** The structural characteristics features of the nanocomposite systems of CdS quantum dots in the gel matrix obtained by the method of small-angle x-ray scattering // Solid State Phenomena. – 2014. – Т. 213. – С. 216-221.
  12. Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Galkina A.N., Kulchin Yu.N., Shchipunov Yu.A., Postnova I.V. Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots //Optics express. – 2014. – Т. 22. – №. 2. – С. 2105-2110.
  13. Mironenko A., Modin E., **Sergeev A.**, Voznesenskiy S., Bratskaya S. Fabrication and optical properties of chitosan/Ag nanoparticles thin film composites //Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 244. – С. 457-463.

#### **В других журналах и сборниках:**

1. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Ланцов А.Д., **Сергеев А.А.**, Кульчин Ю.Н. Структурные особенности биогенных силикатов - спикул морских стеклянных губок. //«Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН», Т.3, 2010. - С.78-97.
2. Mironenko A., **Sergeev A.**, Bratskaya S., Marinin D., Avramenko V., Voznesenskiy S., Kul'chin Y. Optical waveguides and humidity sensors based on chitosan and chitosan/silica hybrid materials. //Proceedings of "10th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-10)" & "1st International Symposium on Super-hybrid Materials (ISSM-1)". - 2010, С. 47.
3. Мироненко А.Ю., **Сергеев А.А.**, Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и оптических сенсоров //Сборник научных трудов 5-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». – 2011, С. 89-90.
4. Mironenko A., **Sergeev A.**, Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Chitosan as an optical waveguide material //Proceedings of «10th International Conference of the European Chitin Society». - 2011.– Т. XI. – С. 48–53.
5. **Sergeev A.**, Voznesenskiy S., Bratskaya S., Mironenko A., Lagutkin R. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films //Proceedings of Asian school–conference on physics and technology of nanostructured material. - 2011. – С. 239–241.

6. **Сергеев А.А.**, Мироненко А.Ю., Колчинский В.А., Вознесенский С.С., Братская С.Ю. Влияние относительной влажности окружающей среды на волноводные характеристики хитозановых пленок //VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011». - 2011. - С. 50-54.
7. Мироненко А.Ю., **Сергеев А.А.** Оптические свойства планарных волноводов и сенсоров на основе хитозана и его полиэлектролитных комплексов с анионными полисахаридами //Сборник тезисов докладов V научно–технической конференции молодых ученых «Научно–практические проблемы в области химии и химических технологий». - 2011.- С. 81-85.
8. Вознесенский С.С., **Сергеев А.А.**, Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Авраменко В.А., Непомнящий А.В. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и оптических сенсоров. //Сб. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – Т.4. – 2011. – С.16-25.
9. Мироненко А.Ю., **Сергеев А.А.**, Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Оптические волноводы и сенсоры на основе природного полисахарида хитозана //Сборник тезисов докладов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». – 2011, С.108.
10. **Сергеев А.А.**, Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. "Оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий с иммобилизованным рН индикатором" Сборник трудов XIV школы молодых ученых "Актуальные проблемы физики". – 2012. – С. 37-38.
11. Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., **Сергеев А.А.**, Маринин Д.В., Вознесенский С.С., Авраменко В.А. Мультислойные полимерные покрытия, допированные РН-индикаторами, для применения в оптической сенсорике опасных газов. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – Т. 5. – 2012. – С. 116-125.
12. Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., **Сергеев А.А.**, Маринин Д.В., Вознесенский С.С. "Хитозан-содержащие покрытия для оптических сенсоров" материалы XI Международной Конференции "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана". - 2012. – С. 73-78.
13. Вознесенский С.С., **Сергеев А.А.**, Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. Исследование хемосенсорного отклика мультислойных биополимерных покрытий с иммобилизованным индикатором на примере регистрации аммиака. Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – Т. 5. – 2012. С. 51-61.
14. **Сергеев А.А.**, Вознесенский С.С., Непомнящий А.В., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю. "Оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий с иммобилизованным рН индикатором" Сборник трудов Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики - 2012». – 2012. – С. 260-263.
15. Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Kulchin Yu.N., Bratskaya S.Y., Mironenko A.Y., Demchenkov M.A. Optical sensor systems based on nanostructured films of natural polymers for control of gas parameters of environment. 20th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. – 2012. – P. 76-77.
16. Mironenko A., **Sergeev A.**, Marinin D., Voznesenskiy S., Bratskaya S. pH-indicators doped polysaccharide multilayers for hazardous gases optical sensing. Proceedings of 9th International Symposium on Polyelectrolytes ISP 2012. – 2012. – С. S4-4.

17. Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Mironenko A.Y., Bratskaya S.Y., Kulchin Y.N. The influence of relative humidity on the optical characteristics of waveguide films made of chitosan ion and neutral forms / 3rd International Colloids Conference – Colloids and Energy. – 2013. – С. 1.16.
18. Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Kulchin Yu.N., Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu. Nanostructured Biopolymer Systems for Optical Sensing Applications //Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures-Proceedings of the International Conference Nanomeeting-2013. Edited by Borisenko Victor E et al. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2013. ISBN# 9789814460187. – 2013. – Т. 1. – С. 595-598.
19. Вознесенский С.С., **Сергеев А.А.**, Галкина А.Н., Постнова И.В. Оптическое переключение в нанокompозитных системах на основе квантовых точек сульфида кадмия. / На стыке наук. Физико-химическая серия. – 2014. – Т. I. – С. 77-85.
20. Voznesenskiy S.S., Kulchin Y.N., **Sergeev A.A.**, Galkina A.N., Shchipunov Y.A., Postnova I.V. Photoabsorption and Photorefraction at Nanocomposite Structure Based on Quantum Dots Embedded at Silica Matrix. / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). – 2014. – С. 943.
21. Galkina A.N., Voznesenskiy S.S., **Sergeev A.A.**, Kulchin Y.N., Postnova I.V., Shchipunov Y.A. In Situ Characterization of Optically-Active Nanocomposite Using Small Angle X-Ray Scattering Technique //XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). – 2014. – С. 513.

**Сергеев Александр Александрович**

Взаимодействие лазерного излучения с нанокompозитными системами на основе биополимерных и биосиликатных матриц в условиях влияния параметров окружающей среды

Автореферат

Подписано к печати 31.10.2014г.

Усл.п.л. 1.0

Уч.-изд. л. 0.8

Формат 60×84/16.

Тираж 100 экз.

Заказ № 14

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио, дом 5

Отпечатано участком оперативной печати ИАПУ ДВО РАН.

690041, г. Владивосток, ул. Радио, дом 5