

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматике и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
С.С. Вознесенский



Владивосток-2014

Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Особенности взаимодействия непрерывного лазерного излучения с хемосенсорными многослойными структурами на основе комплексов полисахаридов и анионных индикаторов в условиях вариации химического состава окружающей среды.	31
1.1 Использование полисахаридов и их комплексов для формирования оптической хемосенсорной многослойной структуры и особенности их взаимодействия с лазерным излучением	34
1.2 Сенсорные характеристики биополимерной структуры на основе комплексов полисахаридов и анионных индикаторов	45
1.3 Выводы к главе 1	57
Глава 2. Волноводные хитозановые пленки в качестве сенсоров относительной влажности и особенности взаимодействия с ними непрерывного лазерного излучения	58
2.1 Методика получения тонких хитозановых пленок и результаты исследования особенностей их взаимодействия с лазерным излучением при уровне относительной влажности 30%.	59
2.2 Сорбционная способность пленок хитозана по отношению к парам воды и ее связь с их оптическими характеристиками	69
2.3 Исследование особенностей взаимодействия лазерного излучения с хитозановыми волноводами в условиях изменения уровня относительной влажности окружающей среды	76
2.4 Выводы к главе 2.	91
Глава 3. Лазерно-индуцированные фотодинамические эффекты в объемных нанокompозитных системах, образованных квантовыми точками сульфида кадмия в силикатной матрице	92
3.1 Формирование силикатного нанокompозита и влияние лазерного излучения на его оптические характеристики	92
3.2 Исследование динамики лазерно-индуцированных эффектов в силикатном нанокompозите	98

3.3 Исследование механизмов возникновения лазерно-индуцированной модификации оптических характеристик силикатного нанокompозита	106
3.4 Выводы к главе 3	110
Заключение.....	111
Список литературы.....	113

Список сокращений

ОВ – относительная влажность

ppm - parts-per-million (миллионная доля)

ИО – интегрально-оптический

ВО – волоконно-оптический

ВС – волоконный световод

БС – бислой

БТС – бромтимоловый синий

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПММА – полиметилметакрилат

КТ – квантовая точка

НКТ – нанокompозит на основе квантовых точек

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

Введение

Современное развитие науки и техники во многом определяется созданием функциональных материалов с заданными свойствами. В области оптики и, в первую очередь, лазерной физики необходимость поиска новых оптических и нелинейно-оптических материалов связана с решением задач повышения быстродействия, стабильности и чувствительности различного рода устройств, а также связаны с генерацией, детектированием, передачей и обработкой оптических сигналов. К настоящему времени эти задачи решаются с применением технологий наноразмерной физики, основой которой являются нанокompозитные фотонно-кристаллические, волноводные и плазмонные структуры различных типов [1-10].

Современные технологии позволяют создавать высокоэффективные элементы фотоники, однако, в большинстве своем, связаны со значительными технологическими затратами при производстве. В этой связи важное значение приобретает поиск новых материалов и технологий создания элементов фотоники с заданными оптическими характеристиками и имеющих более простые технологические процессы формирования. Кроме того, в современном мире важной характеристикой технологии является снижение вредного воздействия на окружающую среду. Одним из способов решения указанной проблемы является применение методов «зеленой химии», заключающихся в отказе от использования токсичных органических растворителей и переходе к возобновляемым природным ресурсам [11-14]. Данный метод предполагает 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 [15-28].

Базовыми принципами построения живых систем являются самоорганизация и самосборка [29, 30]. Применительно к созданию функциональных элементов фотоники, применение методов самоорганизации и

самосборки позволяет формировать оптически активные нанокompозитные материалы с квантовыми точками и наночастицами, модифицировать различного рода поверхности тонкими пленками, формировать волноводные и объемные оптические и нелинейно-оптические структуры, внедрять в функциональные структуры оптически активные вещества различной природы [31-35]. Области применения таких 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.

Необходимость разработки новых высокочувствительных систем мониторинга состояния газовых сред в первую очередь связана с повышенными требованиями современного уровня развития промышленности к обеспечению качества измерений физических и химических параметров окружающей среды, особенно в областях, связанных с атмосферным мониторингом [36-38], промышленным производством [39] и сельским хозяйством [40, 41]. Среда жизнедеятельности человека также требует разработки высокочувствительных и быстродействующих сенсоров, в частности для мониторинга состояния замкнутых помещений (например, космических станций) [42-44], контроля качества пищевых продуктов [45-49], проведения различного рода биомедицинских измерений [50-55].

При этом в ряде случаев требуется высокоточное одновременное и селективное определение химических соединений, содержащихся в выдыхаемом воздухе [53-55] (углекислый газ CO_2 , аммиак NH_3 , сероводород H_2S и др.), продуктов горения [36, 56] (диоксид серы SO_2 , оксид азота NO , монооксид углерода CO), а также продуктов жизнедеятельности различного рода биологических микроорганизмов, например бактерий и грибов [47].

Контроль качества пищевых продуктов, в первую очередь определение их свежести, может проводиться прямыми и косвенными методами измерения. Прямые измерения заключаются в определении количества патогенных и/или

канцерогенных микроорганизмов методами оптической флуоресценции [57-59]. К недостаткам такого способа измерения можно отнести, в ряде случаев, низкое соотношение сигнал/шум, а также необходимость применения дорогостоящего оборудования. Данных недостатков лишены системы косвенных измерений, определяющие степень свежести по продуктам жизнедеятельности микроорганизмов, содержащих метан (CH_4), сероводород (H_2S), аммиак (NH_3) и др. Такой способ контроля качества продукции относится к так называемым органолептическим методам исследования, в настоящее время хорошо изучен и описан, например в [47, 60].

Отдельно стоит отметить мониторинг относительной влажности, имеющий существенное значение для функционирования замкнутой системы в целом [61]. Требования, предъявляемые к контролю уровня относительной влажности и температуры при хранении пищевой продукции, обуславливают необходимость создания высокочувствительных сенсоров этих величин.

Область здравоохранения предъявляет свои специфические требования к измерительным системам, которые наряду с высокой чувствительностью должны обеспечивать возможность применения измерительных устройств *in vivo* без вреда для организма. В частности, измерительные системы для анализа выдыхаемого пациентом воздуха [60], экспресс-анализа биологических жидкостей, в первую очередь крови [62, 63] и системы мониторинга процесса ранозаживления [64] должны не только обеспечивать селективность по отношению к определяемому веществу (аналиту) в условиях повышенной влажности [55], но и быть биологически совместимыми и нетоксичными.

Успехи в области оптоэлектроники, волоконной оптики и лазерной техники обусловили широкое распространение новых прецизионных оптических методов измерений практически во всех областях науки и техники [66-71]. В первую очередь это связано с целым рядом преимуществ оптических систем измерения по сравнению с электронными, таких как возможность бесконтактных и дистанционных измерений, высокая чувствительность, устойчивость к электромагнитным помехам, возможность регистрации параметров

быстропротекающих процессов в широком рабочем диапазоне температуры, давления и других параметров окружающей среды [72-76].

В случае регистрации характеристик газовых и жидких сред (относительная влажность, химический состав), оптическая сенсорная система при взаимодействии с аналитом должна изменять свои оптические характеристики, такие как показатель преломления и/или коэффициент поглощения. Этого можно достичь путем модификации волновода дополнительным чувствительным слоем, оптические характеристики которого изменяются в присутствии аналита. Практическая реализация чувствительного слоя осуществляется различными методами, например, модификацией участка волновода, планарного или волоконного, дополнительным оптически активным чувствительным слоем [77].

Известны случаи создания измерительной системы, без использования дополнительного чувствительного слоя, например безоболочечный участок оптоволокна [61]. В этом случае оптический сенсорный отклик возникает, как правило, вследствие изменения показателя преломления окружающей среды. Изменение показателя преломления может выражаться в изменении двух характеристик: изменение действительной части эффективного показателя преломления и изменение волнового профиля. Данный метод при регистрации характеристик газовых и жидких сред может обеспечивать хорошую чувствительность, однако он обладает малой селективностью, поскольку изменение показателя преломления среды может быть вызвано другими внешними факторами, например, температурой [78].

При создании систем с использованием дополнительного оптически активного чувствительного слоя могут применяться технологии интегральной и волоконной оптики [61, 70]. В волоконно-оптических сенсорных системах можно выделить несколько способов реализации сенсорной системы, вне зависимости от природы формирования оптического отклика (рисунок в1) [61].

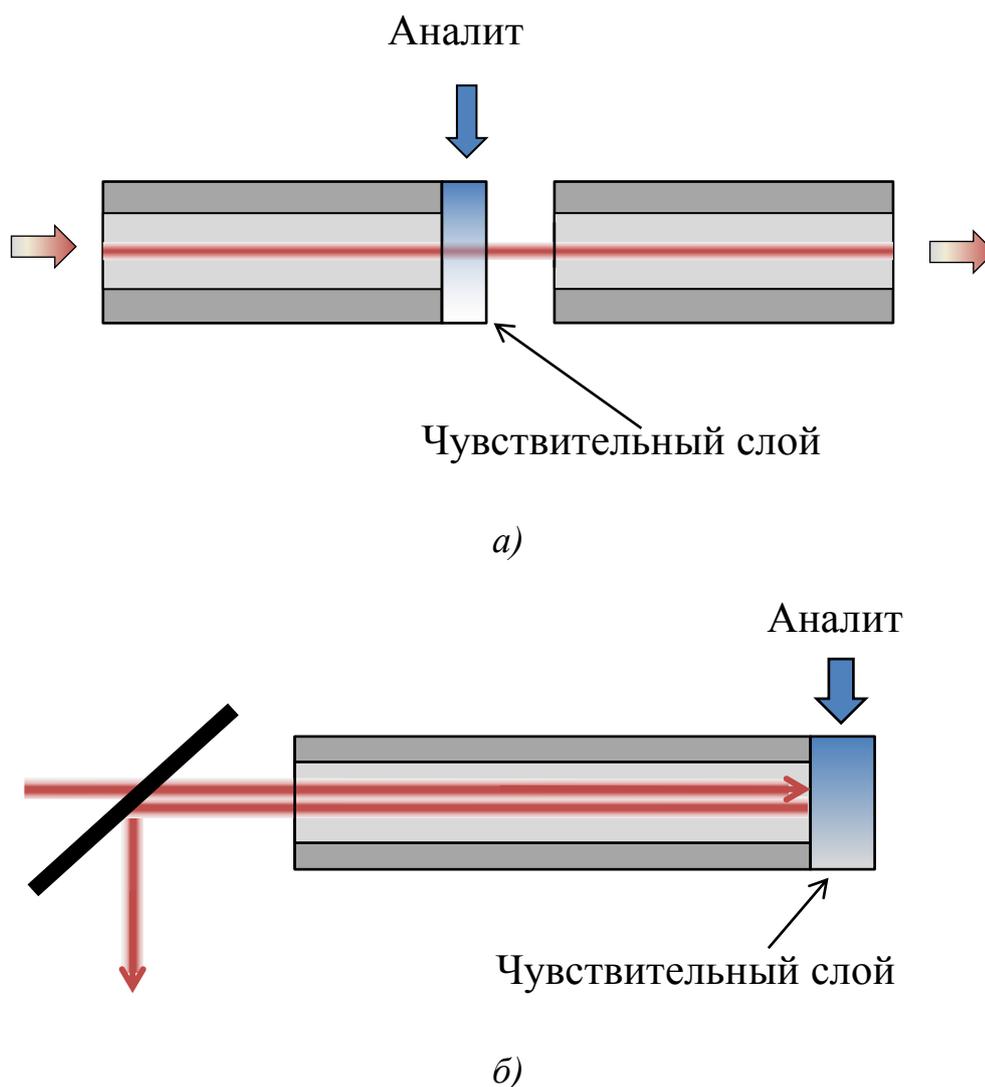


Рисунок в1. Схематическое изображение волоконно-оптических сенсорных систем с чувствительным слоем, сформированным на торце волокна: а) пропускающая геометрия, б) отражающая геометрия.

В случае пропускающей геометрии (рисунок в1 а) используется два оптоволоконных пространства между которыми заполнено анализируемой газовой средой. Как правило [79], на торец одного волокна наносится чувствительный слой и регистрируется интенсивность прошедшего излучения. В присутствии молекул аналита чувствительный слой изменяет свой коэффициент поглощения, формируя сенсорный отклик. Конструкция таких систем накладывает жесткие ограничения на толщину чувствительного слоя, определяющего длину взаимодействия излучения с аналитом и, соответственно, ограничивает чувствительность сенсора.

При отражающей геометрии (рисунок в1 б). являющейся одной из разновидностей рефлектометрической системы, чувствительный слой формируется из материала, изменяющего в присутствии молекул аналита свой показатель преломления. Такие системы имеют существенные недостатки, заключающийся в низкой интенсивности отраженного излучения, что накладывает ограничения на мощность используемых источников излучения [80-82].

Более перспективной конструкцией волноводного оптического сенсора, позволяющей сочетать в себе малые размеры, высокую чувствительность и селективность, является сенсор сорбционного типа (рисунок в2) [83-88]. Сенсоры такого типа могут использоваться в качестве волноводного слоя как планарный, так и волоконный волновод. В оптико-лучевом приближении лазерное излучение, введенное в волновод распространяется в виде плоских волн, двигающихся по зигзагообразному пути и испытывающих полное внутреннее отражение на границах волновод/окружающая среда (чувствительный слой в случае волоконно-оптического сенсора (рисунок в2) либо подложка и чувствительный слой в случае планарного волноводного сенсора (рисунок в3)). Напряженность поля распространяющейся моды в волноводном слое имеет синусоидальное распределение, а в окружающей волновод среде – экспоненциальное. Экспоненциально затухающее поле, называемое также эванесцентным, обладает высокой чувствительностью к изменению показателя преломления и/или коэффициента поглощения окружающей среды, что позволяет использовать данный эффект при создании различного рода сенсорных систем [84].

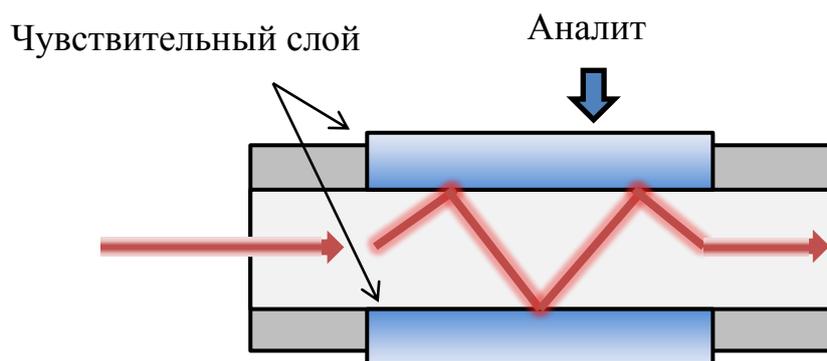


Рисунок в2. Схематическое изображение волоконно-оптического сенсора сорбционного типа.

Конструктивно такие оптические химические сенсоры представляют собой двухслойную структуру: первый слой - волновод, вдоль которого распространяется световая волна; второй - чувствительный слой, который находится в непосредственном контакте с анализируемой средой.

Сенсорный эффект в системах подобного вида получается вследствие разницы в количестве энергии светового потока, прошедшего через волновод, до и после адсорбции аналита чувствительным слоем. При использовании чувствительного слоя, изменяющего свой коэффициент поглощения в присутствии молекул аналита, оптический отклик формируется изменением мнимой части эффективного показателя преломления и, соответственно, количества энергии эванесцентного поля распространяющейся волноводной моды, поглощаемой чувствительным слоем в процессе многократного нарушенного полного внутреннего отражения, что приводит к модуляции мощности распространяющейся волноводной моды (рисунок в3)[70, 89, 90].

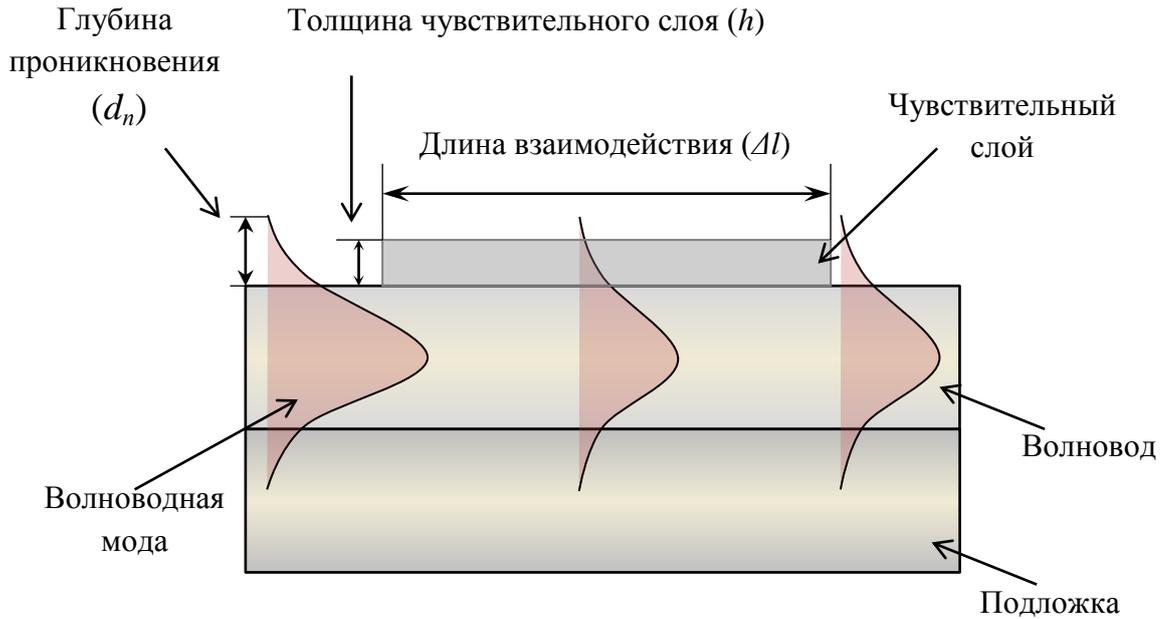


Рисунок в3. Схематическое изображение планарного волноводного сенсора сорбционного типа.

При этом мощность прошедшего через волновод излучения будет определяться по формуле [91, 92]

$$P(\Delta l) = P_0 e^{(-\alpha \Delta l)} \quad (в1)$$

где P_0 — значение выходной мощности, прошедшего через волновод излучения в отсутствии химического воздействия, Δl — длина чувствительного слоя, α — коэффициент поглощения эванесцентного поля при химическом воздействии.

Кроме того, необходимо учитывать соотношение толщины чувствительного слоя и глубины проникновения волноводной моды, определяемой как

$$d_{\Pi} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}, \quad (в2)$$

где λ — длина волны распространяющегося излучения, n_1 и n_2 — показатели преломления волновода и чувствительного слоя, соответственно, θ — угол распространения излучения в волноводе, таким образом, чтобы выполнялось условие

$$h \geq d_{II}, \quad (B3)$$

что позволяет рассматривать чувствительный слой, как бесконечную среду.

Несмотря на большую распространенность, волоконно-оптические измерительные системы имеют существенный недостаток, заключающийся в сравнительной ограниченности выбора материала чувствительного слоя, связанной с трудностями вариации показателя преломления волноводного слоя в широком диапазоне значений. В результате, большая часть полимерных и диэлектрических материалов, а также многие полупроводники (имеющие показатель преломления выше, чем у оптического волокна) не могут быть использованы в волоконно-оптических сенсорных системах, использующих стандартные оптические волокна; в то же время создание специальных волокон с заданной величиной показателя преломления сопряжено с технологическими трудностями.

По сравнению с волоконными сенсорами, планарные сенсорные системы имеют большую гибкость в выборе чувствительного и волноводного материалов и способа регистрации внешнего воздействия, что дает дополнительные возможности для повышения эффективности измерительной системы в целом [92-102].

В зависимости от способа формирования оптического сенсорного отклика, сенсоры сорбционного типа можно разделить на регистрирующие изменение показателя преломления [103-106], колориметрические [99-102] (внедренный в чувствительный слой индикатор изменяет свой коэффициент поглощения в присутствии молекул аналита), флуоресцентные [107-110] (в присутствии молекул аналита изменяется спектр флуоресценции индикатора), сенсоры, функционирующие на эффекте поверхностного плазмонного резонанса [111-113], и различные интерферометрические сенсоры [70, 114-119].

Нами уже отмечалась важность высокоточной регистрации аммиака и относительной влажности среды для широкого спектра применений. Поэтому, исследования в рамках данной работы будут направлены на разработку и

повышение сенсорных характеристик систем регистрации аммиака и относительной влажности окружающей среды.

В таблице в1 приведены требования, предъявляемые к сенсорным системам регистрации аммиака в различных областях жизнедеятельности [120, 121]. Концентрация аналита приведена в частях на миллион (ppm).

Таблица в1. Требования для систем регистрации аммиака в различных областях жизнедеятельности.

Область применения	Диапазон определяемых концентраций, ppm	Максимальное время срабатывания, с
Химическая промышленность. Поиск утечек.	20 – 2000	60
Мониторинг воздуха населенных мест	0,01 – 200	60
Мониторинг воздуха замкнутых помещений	0,01 – 20	10
Здравоохранение. Анализ выдыхаемого воздуха	0,005 – 2	5
Контроль продуктов питания (морепродукты)	0,01 – 2	60

Из данных, приведенных в таблице в1, следует, что современные сенсорные системы мониторинга аммиака должны иметь широкий динамический диапазон и чувствительность на уровне долей ppm. В таблице в2 приведены сенсорные характеристики некоторых существующих волоконно-оптических и интегрально-оптических измерительных систем регистрации аммиака, формирование сенсорного отклика в которых осуществляется различными способами.

Таблица в2. Сенсорные характеристики систем мониторинга аммиака.

Тип сенсора	Способ формирования сенсорного отклика	Материал чувствительного слоя	Динамический диапазон, ppm	Время срабатывания / восстановления, мин
Волоконно-оптический	Колориметрический	Тетраксис-(4-сульфофенил)пропилен и поли(диаллилдиметиламино хлорид) [122]	0,9 – 20	3/3
		ПММА с рН индикатором [123]	0,4 – 5	10/20
		Золь-гель пленка с рН индикатором [124]	10 – 3518	10/25
	Флуоресцентный	Полистирол с наночастицами NaYF ₄ :Yb,Er [125]	40-800	5/7
		Ацетат целлюлозы с эозином [126]	50-400	0.01/ -
	Поверхностный плазмонный резонанс	Пленка (In ₂ O ₃ + SnO ₂) с полианилином [127]	10-100	-
		Многослойные мембраны с наночастицами Au [128]	40-400	2/5
	Интерферометрический	Пленка нафiona [129]	50-500	2/3
Интегрально-оптический	Колориметрический	Пленка ПММА с рН индикатором [130]	0,25 – 20	60/180
		Хитозановая пленка модифицированная пористым кремнием с рН индикатором [131]	0,5 – 100	0,4/3
	Флуоресцентный	Полипирол с индикатором эриохром цианин E [132]	12 – 216	0.9/-
		Производные кумарина и эозила [133]	1 – 5000	30/50
	Поверхностный плазмонный резонанс	Наноккомпозит полимер/наночастицы Ag [134]	1 – 50	-
		Полианилин с камфорсульфокислотой [135]	0.2 – 500	20-100
	Интерферометрический	TiO ₂ , модифицированный TiO ₂ -P ₂ O ₅ [136]	0.1-10	1/1,5
		Интерферометр Маха-Цейндера, SU-8 полимер [137]	90-4500	20/20

Анализ данных, приведенных в таблице в2, позволяет сделать вывод что интегрально-оптические сенсорные системы обеспечивают большую чувствительность к аналиту, чем волоконно-оптические. При этом динамический диапазон и время срабатывания описанных волоконных и интегрально-оптических сенсоров не всегда удовлетворяет требованиям, приведенным в таблице в1. Сенсоры, имеющие хорошие динамические характеристики, зачастую имеют низкую чувствительность. Можно заметить, что чувствительность колориметрических сенсоров, в ряде случаев [122, 123, 130, 131], превышает чувствительность интерферометрических сенсоров [129, 137], высокая чувствительность которых хорошо известна.

Чувствительность, динамические характеристики и селективность колориметрических сенсоров во многом зависят от материала чувствительного слоя и особенностей взаимодействия с ним лазерного излучения. Поэтому вопросы поиска новых оптических материалов и способов формирования чувствительного слоя таких сенсоров, являются главными при решении задач, направленных на повышение их чувствительности и улучшения динамических характеристик.

В отличие от систем регистрации аммиака, к динамическим характеристикам систем регистрации уровня относительной влажности предъявляются более высокие требования, приведенные в таблице в3.

Таблица в3. Требования к характеристикам систем регистрации относительной влажности в различных областях применения.

Область применения	Динамический диапазон, %	Максимальное время срабатывания, с
Мониторинг воздуха населенных мест [121]	20 – 100	60
Мониторинг воздуха замкнутых помещений [122]	0 – 100	10
Здравоохранение. Анализ выдыхаемого воздуха [50]	0-100	5
Контроль продуктов питания [123]	0-70	5

Из сравнительных характеристик различных систем, приведенных в таблице в4, системы, регистрирующие изменение показателя преломления чувствительного слоя при изменении уровня относительной влажности, обладают наибольшим быстродействием. При этом авторами работ не всегда указывается еще одна важная характеристика сенсоров относительной влажности – приращение выходного сигнала при изменении уровня относительной влажности на один процент (например, для амплитудных сенсоров эта величина характеризуется как изменение выходной мощности в децибелах при изменении уровня относительной влажности на один процент (дБ/ОВ) [91]).

Таблица в4. Сравнение сенсорных характеристик различных систем мониторинга относительной влажности.

Тип сенсора	Способ формирования сенсорного отклика	Материал чувствительного слоя	Динамический диапазон, %	Время срабатывания, с
Волоконно-оптический	Поверхностный плазмонный резонанс	Оксид индия и олова [138]	20 – 80	-
	Флуоресцентный	Фторопласт, допированный комплексами рутения [139]	4 – 100	120
	Изменение показателя преломления. Регистрация амплитуды	ПММА с индикатором феноловый красный [140]	20 – 80	5
		Гель агар-агара [106]	30 – 80	60
		Поливиниловый спирт [141]	50 – 90	60
	Изменение показателя преломления Регистрация фазы	Поливиниловый спирт [142]	33 – 97	-
		Хитозан [143]	20 – 95	0.38
Интегрально-оптический	Поглощение оптического излучения	Золь-гель пленка с индикатором эритрозин Б [144].	1-70	60
	Поверхностный плазмонный резонанс	Пленка полиэтиленгликоль / Au [145]	13-95	60
		Нафион [146]	20-50	10
	Изменение показателя преломления. Регистрация амплитуды	Пленка полианилин / Ag [147]	20-92	8
		Пленка агар-агара [148]	20-80	-
		Пористый TiO ₂ [149].	1-70	60
	Изменение показателя преломления. Регистрация фазы	Золь-гель пленка [150]	10-72	0,2

Таблицы в2 и в4 демонстрируют широкий спектр материалов, используемых в сенсорах относительной влажности и химического состава окружающей среды. Биомиметический подход, выбранный нами в качестве главного ориентира при выборе материалов для оптических хемосенсорных структур, определил наш интерес к использованию прозрачных биополимеров, таких как полисахариды хитозан и каррагинан [151-155]. Обладая нетоксичностью и биосовместимостью указанные полисахариды являются пленкообразующими и оптически прозрачными. Кроме того, хитозан обладает ранозаживляющими свойствами и имеет хорошие сорбционные характеристики по отношению к парам воды, что открывает возможности для его использования в системах мониторинга уровня относительной влажности окружающей среды и процессов ранозаживления [156-162]. Каррагинан, в свою очередь, обладает способностью к образованию комплексов [163] с амфотерными и анионными индикаторами, которые могут использоваться в качестве оптически активного вещества в системах мониторинга химического состава окружающей среды, например, регистрации газообразного аммиака и хлороводорода.

В то же время, оптические и, в первую очередь, сенсорные характеристики указанных полисахаридов и их комплексов и результаты их взаимодействия с лазерным излучением, к настоящему времени являются мало изученными, что определило их выбор в качестве объектов исследования в настоящей диссертационной работе.

Биомиметические принципы самоорганизации и самосборки начинают широко использоваться при синтезе нелинейно-оптических нанокompозитных материалов на базе наночастиц и квантовых точек металлов, полупроводников и диэлектриков, внедренных в оптически прозрачные матрицы [29-35, 164-168]. Такие свойства этих материалов, как поверхностный плазмонный резонанс [169], люминесценция [170-172], возможность управления оптическими характеристиками [173-175], делает перспективным их исследование для хемосенсорики и систем управления лазерным излучением. Необходимость

проведения исследований в этой области в первую очередь вызвана поиском возможностей разработки полностью оптических устройств обработки информации методом «свет-свет» [176-179]. По аналогии с электронной вычислительной системой, оптические устройства обработки информации строятся на основе логических элементов [180]. Принцип действия такого элемента заключается в изменении оптических характеристик (показателя преломления и/или коэффициента поглощения) логического элемента под действием лазерного излучения (рисунок в4). Как правило, для изменения оптических характеристик используется коротковолновое излучение ультрафиолетового и фиолетового диапазона длин волн. Соответственно, считывание производится в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Согласно [181] излучение, изменяющее оптические характеристики логического элемента называется модифицирующим (или излучением накачки), а излучение, регистрирующее оптический отклик – считывающим.

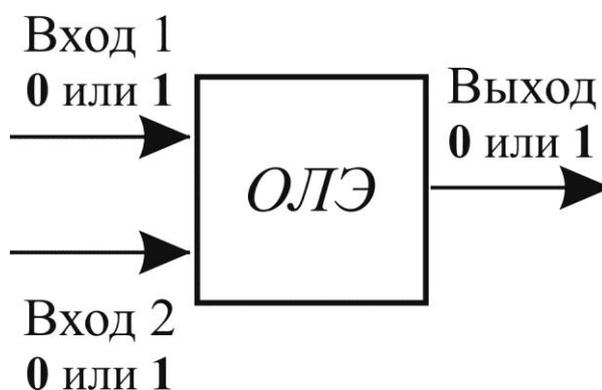


Рисунок в4. Принципиальная схема устройства управления оптическим излучением: «вход 1» и «вход 2» - модифицирующий и считывающий лучи, соответственно; ОЛЭ – оптический логический элемент.

Основные характеристики оптического логического элемента, такие как быстродействие и отношение сигнал/шум напрямую зависят от материала, формирующего оптический элемент. Так, применяемые в настоящее время органические и полупроводниковые фотохромные материалы имеют ряд недостатков, связанных с ухудшением величины их оптического отклика при

длительном воздействии модифицирующего излучения [180, 181]. Кроме того, в ряде случаев величина фотоиндуцированного изменения оптических характеристик сравнительно мала и не обеспечивает высокого отношения сигнал/шум.

В последнее время интерес исследователей вызывают нелинейно-оптические нанокompозитные материалы на основе квантовых точек (КТ) - металлических или полупроводниковых наночастиц, носители заряда в которых ограничены в пространстве по всем трём измерениям. Данные материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как фотопроводимость, оптическая бистабильность, фоторефракция и значительно лучшие фото и химическая стабильность в сравнении с органическими красителями [182, 183].

Для стабилизации квантовых точек и препятствия их агломерации используется метод заключения квантовых точек в оболочку различной природы. При этом, в зависимости от соотношений ширины запрещенной зоны ядра (квантовой точки) и оболочки, могут возникать различные нелинейно-оптические эффекты [184-189]. Так, в случае, когда ядро имеет более узкую запрещенную зону, оболочка выступает в роли пассиватора поверхностных состояний и локализует электрон-дырочную пару внутри ядра. Такой подход применяется, например, при решении задач увеличения эффективности люминесценции. Для случая когда ширина запрещенной зоны ядра и оболочки сопоставимы возникает пространственное разделение носителей заряда что приводит к значительному увеличению времени жизни фотовозбужденной электрон-дырочной пары, кроме того, данный эффект приводит к смещению максимума люминесценции в длинноволновую область.

Применительно к системам управления лазерным излучением можно выделить эффект поляризации электронами и дырками поверхности квантовой точки на границе с оболочкой, инициированный внешним электромагнитным полем. Наведенная плотность заряда на границе ядро/оболочка приводит к возникновению так называемой «диэлектрической ловушки» в которую могут

быть захвачены электроны возбужденные в квантовой точке, что позволяет реализовать режим оптического ограничения излучения [190].

В настоящее время значительное количество квантовых точек синтезируется с использованием токсичных и взрывоопасных веществ [191-196]. Методы «зеленой химии», в свою очередь, позволяют получать квантовые точки, диспергированные в воде, что делает такую технологию нетоксичной, экологичной и безопасной. При этом, существует возможность заключения квантовой точки в органическую оболочку, что позволяет сохранить уникальные квантоворазмерные эффекты, обеспечить биосовместимость получаемых материалов что существенно расширяет области их возможного применения, а также предотвращает кластеризацию квантовых точек в крупные структуры, повышая их фотостабильность.

Проведенный анализ возможных путей получения нанокompозита подобного рода показал перспективность использования методов золь-гель химии [197-199]. Данный метод обеспечивает эффективную стабилизацию квантовых точек в оптически прозрачной матрице, не оказывает существенного влияния на их спектр люминесценции [192, 200] и позволяет существенно упростить процесс изготовления нанокompозита [201, 202].

Для оценки принципиальной возможности использования подобного рода структур в системах управления оптическим излучением, в данной работе в качестве оптически активного вещества предлагается использование квантовых точек сульфида кадмия, оптические и нелинейно-оптические характеристики которого достаточно хорошо изучены [203, 204]. Для фиксации квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице был использован прекурсор тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТГЭОС) [205], который успешно используется для включения в силикатную матрицу полисахаридов и олигосахаридов, белков и ферментов, а также при формировании материалов с кислотно-основными красителями [206-209].

Актуальность разработки новых методов формирования функциональных устройств оптики и фотоники и необходимость исследования зависимости их

оптических характеристик от внешних условий определила направление данного диссертационного исследования.

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.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Выбрать методы формирования оптических объемных нанокompозитов 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 нанокompозитных системах на основе квантовых точек сульфида кадмия в силикатной матрице. Определить механизмы возникновения лазерно-индуцированной модификации оптических характеристик силикатного нанокompозита.

На защиту выносятся следующие положения:

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 λ -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 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 наноккомпозитом на основе квантовых точек сульфида кадмия приводит к модификации его оптических характеристик, выражающейся в возникновении динамической фотоабсорбции и фоторефракции с величиной не менее $\alpha \approx 13.86 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}$ 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 λ -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.

В процессе выполнения работы созданы экспериментальные макеты волноводных оптических сенсоров сорбционного типа, обеспечивающие регистрацию аммиака и относительной влажности окружающей среды.

Разработана экспериментальная установка для исследования волноводных характеристик биополимерных пленок, позволяющая определять величину эффективного показателя преломления распространяющейся волноводной моды с точностью 10^{-5} единиц показателя преломления, и величину оптических потерь при распространении излучения в волноводном режиме с точностью 10^{-6} дБ/см. Разработана экспериментальная установка для исследования лазерно-индуцированных эффектов в объемных нанокompозитных системах.

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут найти применение:

- в технологиях создания волноводных структур на основе тонких пленок биополимеров;
- при создании оптических волноводных сенсоров химического состава окружающей среды;
- при разработке технологий создания новых устройств квантовой и оптической электроники на основе использования методов самоорганизации.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 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), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014, (Москва, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 34 печатные работы [20- 22, 26, 212, 218, 219, 221-223, 226- 230, 232-236, 238-240, 245-249, 252, 253, 260-263], в том числе 13 статей в отечественных и зарубежных изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ.

Личный вклад автора. Содержание диссертации отражает персональный вклад автора в опубликованные работы. Постановка задачи и анализ полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук С.С. Вознесенским. 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 автоматизации и процессов управления ДВО РАН.

Автором диссертационной работы спроектированы и изготовлены установки для исследования волноводных и сенсорных характеристик биополимерных пленок на различных подложках и лазерно-индуцированных эффектов в объемных нанокompозитных системах.

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. При непосредственном участии автора диссертации определены условия обеспечения волноводного режима распространения излучения в тонких пленках хитозана с требуемым модовым составом и высокой повторяемостью параметров.

Методика создания оптических хемосенсорных многослойных структур на поверхности эффузионного волновода разработана в Институте химии ДВО РАН д.х.н. С.Ю. Братской и к.х.н. А. Ю. Мироненко. При непосредственном участии автора диссертации определены условия, обеспечивающие высокую чувствительность и быстроедействие при регистрации определяемого вещества в окружающей среде.

Методика создания объемных нанокompозитных систем разработана в Институте химии ДВО РАН чл.-корр. РАН Ю. А. Щипуновым и к.х.н. И. В. Постновой. При непосредственном участии автора определены оптимальные концентрации квантовых точек, обеспечивающие максимальный оптический отклик с сохранением оптической прозрачности образцов.

Автором проведены исследования волноводных характеристик тонких хитозановых пленок при различных уровнях относительной влажности, определены времена отклика и чувствительность хитозановых пленок на изменение уровня относительной влажности.

Автором дано обоснование влияния относительной влажности на волноводные характеристики хитозановых пленок, а также доказана возможность создания волноводного оптического сенсора относительной влажности окружающей среды, где функции волновода и чувствительного элемента объединены непосредственно в хитозановом волноводе.

Автором, на примере аммиака в качестве определяемого вещества, проведены исследования оптических и сенсорных характеристик многослойных хемосенсорных структур на основе полисахаридов и их комплексов,

определены чувствительность и динамические характеристики данной структуры для различных концентраций аналита.

Автором доказана возможность применения многослойной хемосенсорной структуры на основе полисахаридов и их комплексов для создания колориметрического оптического хемосенсора сорбционного типа, предложены подходы, направленные на повышение чувствительности и надежности измерительной системы при проведении длительных измерений.

При непосредственном участии автора диссертации определены условия, обеспечивающие формирование фотодинамического отклика, предложено описание механизмов взаимодействия лазерного излучения с объемными нанокompозитными структурами.

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.

Во введении на основе анализа отечественных и зарубежных публикаций представлено обобщение основных принципов создания оптических сенсорных систем и систем управления лазерным излучением, оценены их достоинства и недостатки, обоснована актуальность работы, дана общая характеристика научной проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе приводятся результаты исследований особенностей взаимодействия лазерного излучения с многослойной биополимерной структурой, образованной тонкими пленками природных биополимеров. На основании проведенных исследований оптических и сенсорных характеристик данной структуры предложено ее использование для создания чувствительных слоев интегрально-оптического сенсора аммиака в окружающей среде. Приведены результаты исследования чувствительности, динамических характеристик и селективности данной структуры по отношению к аналиту.

Экспериментально подтвержден способ предотвращения деградации чувствительного слоя при длительном воздействии лазерного излучения.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию особенностей взаимодействия лазерного излучения с тонкими волноводными пленками ионных и нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана, используемых в качестве оптических волноводных и чувствительных элементов интегрально-оптических сенсоров относительной влажности окружающей среды. Доказано, что применяемые в данной работе методики обеспечивают создание волноводных структур на основе биополимеров и их комплексов с контролируемым модовым составом и высокой повторяемостью параметров. Приведены описания экспериментальных установок, используемых для определения влияния относительной влажности на волноводные характеристики хитозановых пленок, результаты измерений чувствительности и динамических характеристик исследованных образцов. Предложен подход, обеспечивающий создание систем регистрации относительной влажности в широком диапазоне значений и пороговых сенсоров относительной влажности. Проведено сравнение полученных результатов с существующими аналогами.

В третьей главе доказывается возможность использования объемного силикатного нанокompозита на основе квантовых точек сульфида кадмия для создания устройств управления лазерным излучением. Установлено, что экспозиция лазерным излучением с $\lambda < 470$ нм приводит к динамическому изменению показателя преломления и коэффициента поглощения нанокompозита в спектральном диапазоне не менее 300-700 нм. Приведены зависимости величины оптического отклика от дозы экспозиции. Предложена модель, описывающая протекающие процессы.

В заключении подводятся итоги проделанной работы и приводятся важнейшие результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

Глава 1. Особенности взаимодействия непрерывного лазерного излучения с хемосенсорными многослойными структурами на основе комплексов полисахаридов и анионных индикаторов в условиях вариации химического состава окружающей среды.

В данной главе представлены результаты исследования оптических и сенсорных характеристик чувствительного элемента волноводного оптического сенсора сорбционного типа, образованного тонкими пленками природных полисахаридов с внедренным оптически активным веществом, нанесенных на поверхность волновода.

Классический подход к созданию волноводных сенсоров сорбционного типа заключается в формировании чувствительного слоя на поверхности волновода [83-88]. Чувствительный слой выбирается таким образом, чтобы присутствие молекул определяемого вещества (аналита) оказывало влияние на его оптические характеристики (показатель преломления, коэффициент поглощения, люминесценция). Кроме того, показатель преломления чувствительного слоя (n_c) в исходном состоянии выбирается меньшим, чем показатель преломления волноводного слоя (n_w) (рисунок 1.1). При таком подходе сенсорный отклик формируется за счет взаимодействия эванесцентного поля распространяющейся волноводной моды с чувствительным слоем. В свою очередь, чувствительность (S) сенсора, - величина изменения сигнала к вызвавшей изменение концентрации аналита - зависит от соотношения глубины диффузии молекул аналита в чувствительный слой (h_A), определяемой физическими характеристиками материала чувствительного слоя, и глубиной проникновения эванесцентного поля волноводной моды (h_n), описанной во введении (в2).

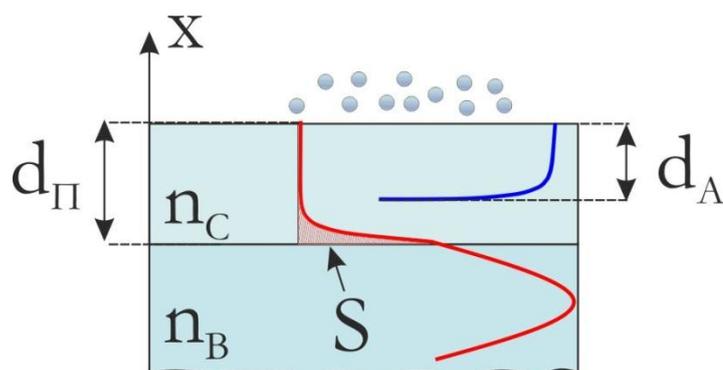


Рисунок 1.1 Схематическое изображение формирования оптического отклика в волноводных сенсорах сорбционного типа.

Прямая зависимость чувствительности сенсора от глубины проникновения эванесцентного поля накладывает ряд ограничений, как на материалы, применяемые для формирования чувствительного слоя, так и на его толщину. Для решения указанной проблемы в данной работе предлагается использование чувствительного слоя с показателем преломления большим, чем показатель преломления волноводного слоя. В этом случае, сенсорный элемент будет образован волноводный слоем со ступенчатым профилем показателя преломления. Численные расчеты распределения поля распространяющейся волноводной моды в такой волноводной структуре приведено на рисунке 1.2 (график в виде сплошной линии). Также, в качестве сравнения, на рисунке 1.2 приведено распределение поля волноводной моды для чувствительных слоев, имеющих меньший показатель преломления, чем у волноводного слоя.

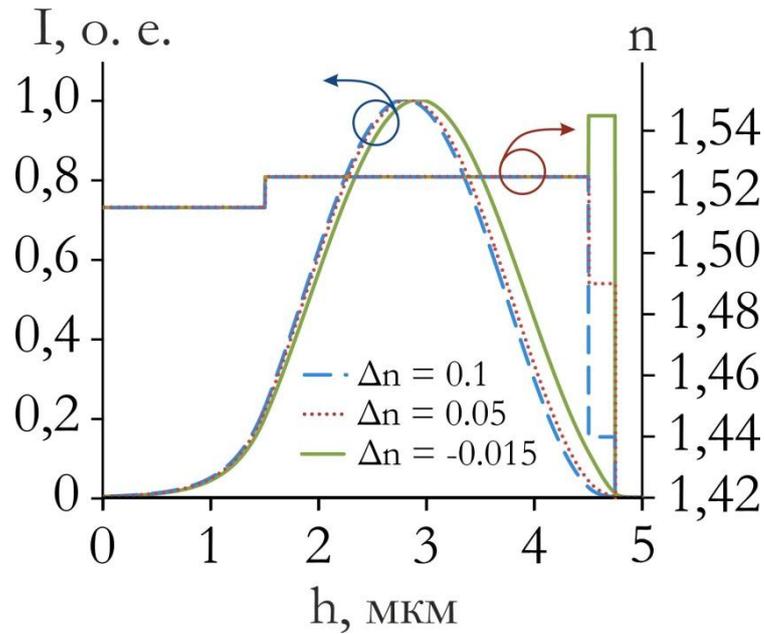


Рисунок 1.2. Результаты численных расчетов распределения поля волноводной моды в многослойной структуре с различным значением $\Delta n = n_e - n_c$

Здесь и далее, численные расчеты распределения поля волноводной моды проводилось с использованием метода конечных разностей во временной области (FDTD). В этом методе уравнения Максвелла подвергаются дискретизации, используя центрально-резонансную аппроксимацию по времени и пространственным координатам [210]. Полученные конечно-разностные уравнения решаются программными методами в каждый момент временной сетки, причем, как правило, рассчитанные поля разделены во времени половиной шага дискретизации. При расчетах использовались следующие параметры: тип волновода – ионообменный, толщина волноводного слоя $t = 3$ мкм, количество поддерживаемых мод – 2 ($n_{\text{eff}}(\text{TE}_0) = 1.522592$; $n_{\text{eff}}(\text{TE}_1) = 1.516096$), длина волны излучения $\lambda = 633$ нм.

1.1 Использование полисахаридов и их комплексов для формирования оптической хемосенсорной многослойной структуры и особенности их взаимодействия с лазерным излучением

В данной работе для создания чувствительного слоя предложено использование многослойной биополимерной структуры хитозан/ λ -каррагинан. Вариация толщины полимерных слоев позволяет получать материалы с различной периодической структурой. Проведенные в [211] исследования показали, что некоторые природные полисахариды обладают уникальными особенностями при самоорганизации в многослойных покрытиях. В отличие от большинства синтетических полиэлектролитов, демонстрирующих линейный тип роста толщины покрытий, получаемых методом «слой-за-слоем» путем самоорганизации противоположно заряженных полиэлектролитов, многослойные пленки широко распространенных полисахаридов – хитозана (катионный компонент) и каррагинанов (анионный компонент) - характеризуются экспоненциальным типом роста, связанным с неполной компенсацией заряда предыдущего слоя. Благодаря этому пленки хитозан/каррагинан могут быть использованы для быстрого (за 4-12 адсорбционных циклов) наращивания полимерных пленок заданной толщины.

Особенности получения многослойной биополимерной структуры (за счет компенсации заряда поверхности) позволили в качестве волноводной структуры использовать эффузионный волновод с показателем преломления $n=1,531$, сформированный на подложке из натрий-силикатного стекла.

Растворы хитозана (ОАО “Биопрогресс”, степень деацетилирования 80,5%, $M = 400$ кДа) и λ -каррагинана (Fluka) с концентрацией 1 г/л готовились в 0.02М растворе HCl с ионной силой, создаваемой 0.15 М NaCl, pH растворов доводились до 5 ед. добавлением 0.1 М NaOH или HCl. Эффузионные волноводы обрабатывались раствором $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:1) в ультразвуковой бане в течение двух часов, промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение часа. Подготовленные подложки последовательно погружались в раствор

хитозана и каррагинана на 20 минут, при этом тщательно промывались между погружениями под проточной дистиллированной водой. Один цикл сорбции противоположно заряженных полиэлектролитов хитозан/каррагинан соответствовал формированию одного бислоя. Для получения пленки необходимой толщины цикл повторялся несколько раз [212] (рисунок 1.14).

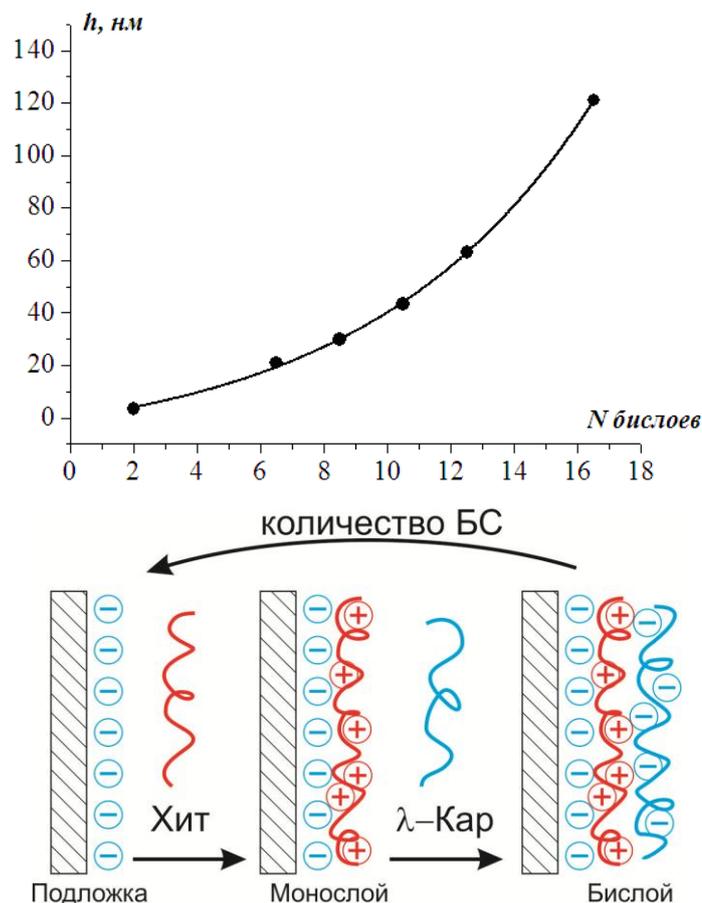


Рисунок 1.3. Зависимость толщины многослойных покрытий хитозан/ λ -каррагинан от количества нанесенных бислоев (БС). Схема построения многослойной структуры (внизу).

В работе [163] для системы хитозан/к-каррагинан было показано, что зависимость плотности заряда хитозана от рН раствора ($pK_a = 6.2 - 6.5$) позволяет использовать изменение рН при сорбции полиэлектролитов на подложку как удобный инструмент контроля толщины и структуры растущего многослойного покрытия хитозан/каррагинан. В данной работе для получения многослойных покрытий, допированных рН-индикаторами, сорбция полиэлектролитов проводилась при $pH = 5$, так как в этих условиях по

сравнению с сорбцией из растворов с $\text{pH} = 3$, с одной стороны – обеспечивается достаточно высокий инкремент приращения толщины на каждом адсорбционном шаге, с другой стороны – вследствие частичной депротонизации хитозана, остается больше свободных аминогрупп, не образующих ионные пары с сульфогруппами каррагинана и доступных для взаимодействия с оптически активным веществом. Для обеспечения большей оптической однородности и прозрачности покрытия в данной работе, в отличие от [163], использовался λ -каррагинан, который не является гелеобразующим по сравнению с κ -каррагинаном [155] и в меньшей степени склонен к образованию агрегатов при сорбции на поверхности.

Исследования спектральных характеристик пленок хитозана проводились с помощью УФ-БЛИК двухлучевого спектрофотометра Varian Cary 5000i в диапазоне длин волн 175-3300 нм, с шагом сканирования 1 нм. В процессе исследования определялось оптическое пропускание и отражение образца, а также характеристики диффузного рассеяния излучения. Обработка данных производилась по стандартной методике, заключающейся в делении экспериментально полученных базовых значений оптического поглощения в определённой точке спектрального диапазона при отсутствии образца, на соответствующие значения оптического поглощения образца. Это обеспечило получение истинного спектра пропускания образца, без учета вкладов компонентов измерительной системы.

Известны проблемы определения спектральных параметров тонких пленок на прозрачных подложках [213]. Для учета вклада подложки в спектральные характеристики пленок, спектр пропускания подложки поточечно делился на спектр пропускания образца.

Из закона Бугера-Ламберта-Бира [213]:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (1.1)$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и падающего светового потока, соответственно; e – основание натурального логарифма, α – коэффициент

поглощения материала, l – толщина слоя, можно показать, что величина оптического поглощения определяется как

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln \left(\frac{T(\lambda)}{[1 - R(\lambda)]^2} \right), \quad (1.2)$$

где $T(\lambda)$ – оптическое пропускание образца и $R(\lambda)$ – величина его оптического отражения определяются из эксперимента. Полученные характеристики оптического поглощения многослойной биополимерной структуры приведены на рисунке 1.4а.

В то же время, в ряде случаев, для описания спектральных характеристик тонких пленок, удобно использовать оптическую плотность, определяемую как

$$D(\lambda) = \lg \left(\frac{1}{T(\lambda)} \right) \quad (1.3)$$

Для определения показателей преломления хитозановых пленок и подложек использовался спектральный эллипсометр «Эллипс 1891-САГ» (ИФП СО РАН, Новосибирск). Диапазон измерений составил 450-1050 нм с шагом сканирования 50 нм. При расчете использовалось программное обеспечение «Spectr»[214], включающее в себя пакет моделирования и подбора параметров и модель «полубесконечной среды», при которой регистрировалось излучение, отраженное от поверхности образца. Данная модель позволяет определить показатель преломления тонких пленок, нанесенных на подложку без учета их толщины.

Полученные нами данные позволяют определить долю энергии распространяющегося волноводного излучения, взаимодействующую с чувствительным слоем, что, как это было показано ранее, в первом приближении позволит оценить чувствительность исследуемой биополимерной структуры. На рисунке 1.5 приведены результаты численных расчетов данной характеристики для исследуемой нами многослойной биополимерной структуры и наиболее популярных в настоящее время материалов,

используемых для формирования чувствительного слоя — полиметилметакрилата (ПММА) и золь-гель пленок.

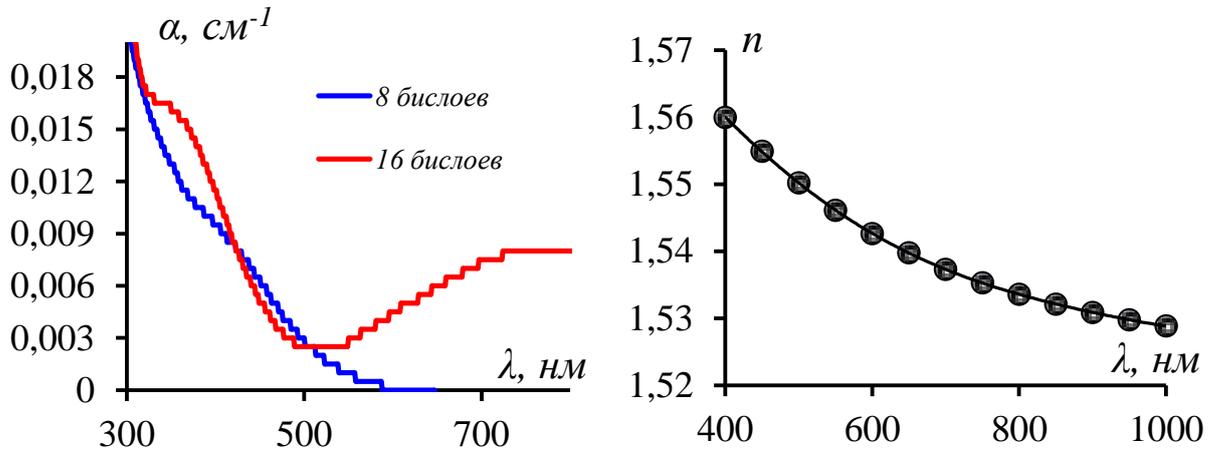


Рисунок 1.4 Оптические характеристики многослойного биополимерного покрытия: а) спектры оптического поглощения, б) дисперсионные характеристики показателя преломления 12 бислоистой структуры.

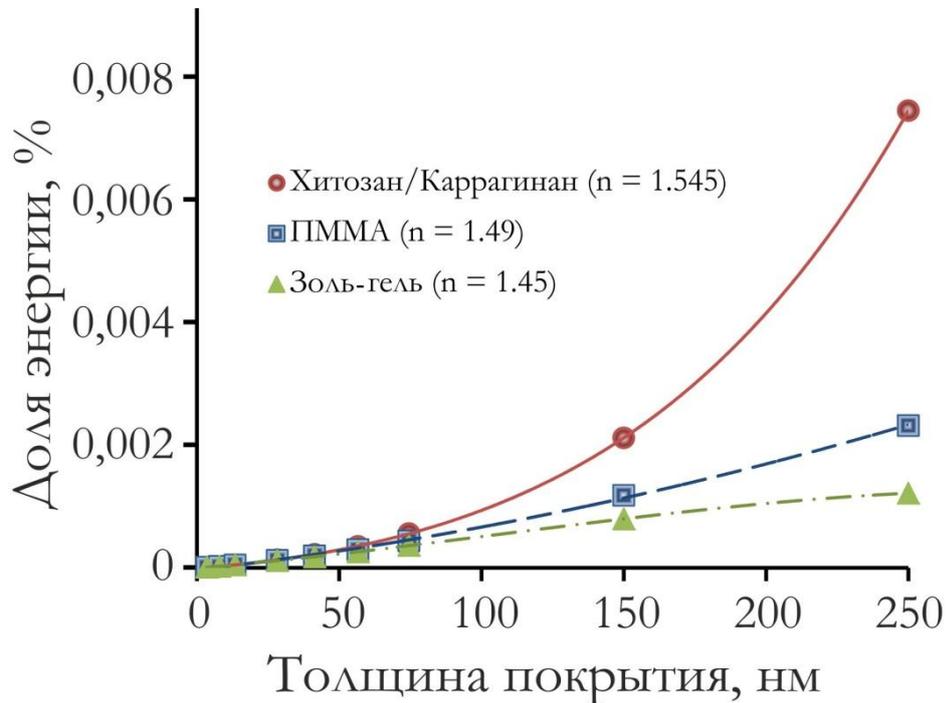


Рисунок 1.5. Результаты численных расчетов количества энергии поля волноводной моды, взаимодействующей с чувствительным слоем в зависимости от толщины слоя

Из представленных на рисунке 1.5 зависимостей можно видеть, что при толщине многослойного покрытия порядка 150 нм соответствующей 12 бислоям хитозан/ λ -каррагинан величина энергии распространяющегося излучения, взаимодействующей с чувствительным слоем превышает аналогичное значение для ПММА и золь-гель пленок не менее, чем в два раза, что позволяет предположить о возможном уровне чувствительности при использовании данной структуры.

Волноводные характеристики полученных образцов исследовались методом спектроскопии волноводных мод (m -спектроскопии) [215], основанном на регистрации выходящей из волновода энергии как функции расстояния от входного устройства. Для ввода/вывода излучения в/из тонкой волноводной пленки использовался призмный элемент ввода излучения [216].

Экспериментальное исследование волноводов предполагает измерение параметров, определяющих их модовую структуру: эффективного показателя преломления (n_{eff}), величину потерь при распространении излучения (затухание на рабочей длине волны (α)) и количество поддерживаемых волноводных мод (m_x).

Для экспериментальной реализации метода m -спектроскопии была разработана установка, показанная на рисунке 1.6. В качестве источника когерентного излучения (1) использовался гелий-неоновый лазер (длина волны излучения $\lambda = 632,8$ нм, мощность лазерного излучения 11 мВт). Установка расположена на поворотном столике, совмещенном с гониометрической платформой (на рисунке не обозначена) и вращается в плоскости рисунка. Лазерное излучение фокусируется на призму ввода при помощи сферической линзы ($f = 150$ мм). Вводной и выводной призмные элементы связи изготовлены из стекла марки ТФ-5 ($n_p = 1.7464121$), угол при основании $\beta = 59^\circ$. Также в состав установки входят измерительный и контрольный фотоприёмники, измеритель мощности, сопряженный с ЭВМ, набор ограничивающих диафрагм и ПЗС-матрица для регистрации модовых спектров.

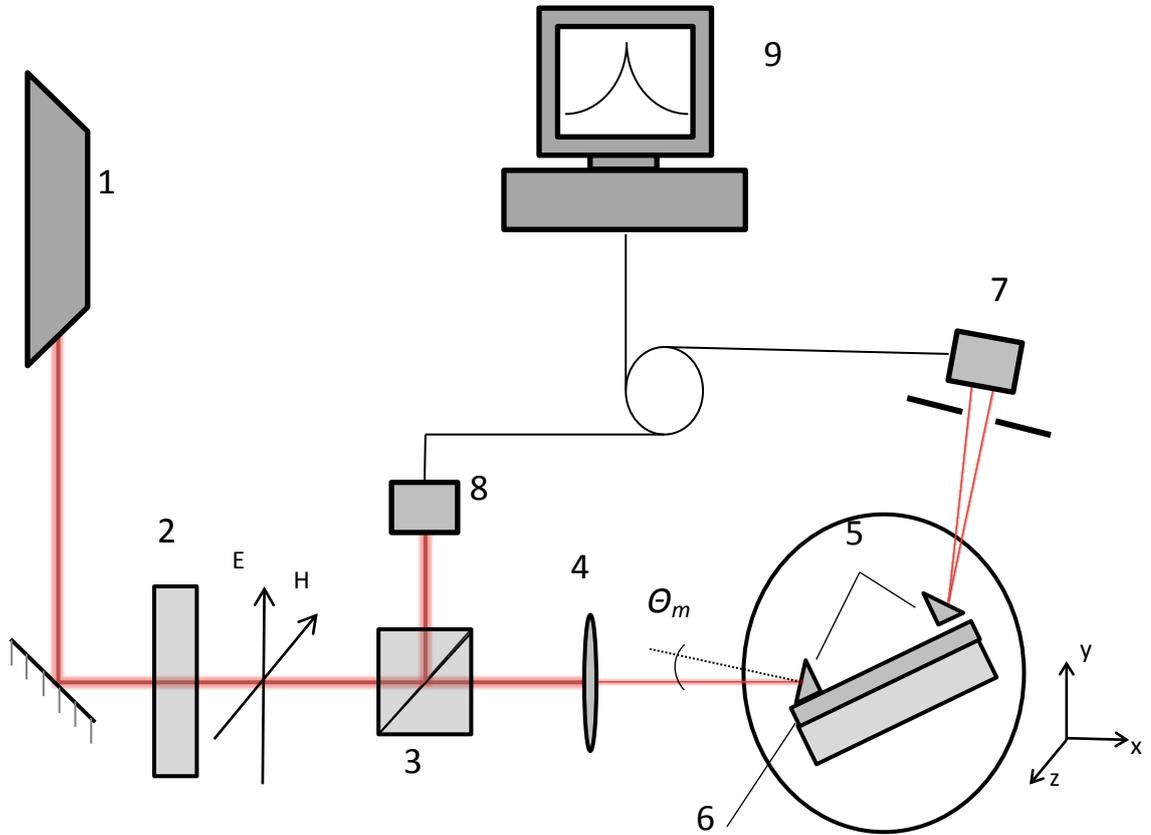


Рисунок 1.6. Экспериментальная установка для проведения исследований методом спектроскопии волноводных мод: 1 – источник излучения, 2 – поляризатор, 3 – светоделительный куб, 4 – фокусирующая линза, 5 – призмы ввода/вывода, 6 – волновод, 7,8 - фотоприемники.

Основой проведения исследований волноводных параметров является экспериментальное определение угла возбуждения волноводной моды. Эффективный показатель преломления (n_{eff}) волновода связан с углом возбуждения волноводной моды (θ_m) следующим отношением [215]:

$$n_{eff} = n_p \sin[\beta + \arcsin(\frac{\sin \theta_m}{n_p})], \quad (1.4)$$

где m – номер волноводной моды.

Для определения величины оптических потерь использовались методики «скользящей призмы» [217] и «сканирующего зонда» [215]. Сравнение полученных результатов показало незначительную разницу (не более 10%) при измерении величины оптических потерь указанными методиками и в дальнейшем, для определения данной характеристики был выбран метод «скользящей призмы», как более практичный. В этом случае, величина оптических потерь определяется отношением интенсивности прошедшего через волновод излучения при перемещении выходной призмы P_2 вдоль волновода на 1 см с шагом 1 мм (Рисунок 1.7) [218]. В соответствии с рекомендациями авторов [218], величина прижима выводной призмы сохранялась неизменной.

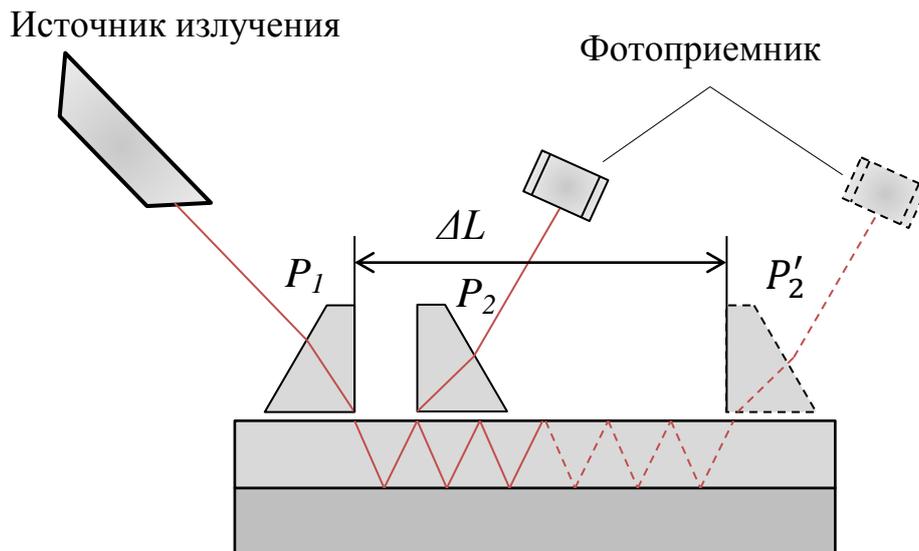


Рисунок 1.7. Схема определения потерь методом «скользящей призмы».

В таблице 1.1. приведены результаты измерений волноводных характеристик биополимерных структур при различном количестве нанесенных бислоев.

Таблица 1.1. Волноводные характеристики эффузионных волноводов с многослойным покрытием ($\lambda = 633$ нм).

Количество бислоев	Состояние поляризации	m_x	n_{eff}	α , дБ/см
0	TE	0	1,52259	1,080794
		1	1,51609	
	TM	0	1,52251	1,07965
		1	1,5159	
4	TE	0	1,5226	1,119454
		1	1,51613	
	TM	0	1,52253	1,119036
		1	1,51594	
8	TE	0	1,52264	2,346326
		1	1,51624	
	TM	0	1,52257	2,3412
		1	1,51604	
12	TE	0	1,52269	3,812108
		1	1,51638	
	TM	0	1,52261	3,81106
		1	1,516181	
16	TE	0	1,5228	5,95472
		1	1,51673	
	TM	0	1,5227	6,08965
		1	1,5165	

Данные таблицы 1.1 демонстрируют увеличение потерь на рассеяние при увеличении количества бислоев. Следовательно, использование покрытия толщиной более 100 нм приведет к значительному ослаблению мощности выходного излучения. Таким образом, можно считать, что оптимальными с точки зрения оптических потерь являются многослойные покрытия, содержащие до 12 бислоев хитозан/каррагинан.

Внедрение индикатора БТС в многослойные биополимерные покрытия хитозан/каррагинан проводили из растворов с концентрацией индикатора 1г/л, рН=5, время контакта составляло 16 часов [219].

Для получения информации о влиянии паров аналита на спектральные характеристики исследованных хемочувствительных слоев камера спектрофотометра насыщалась парами NH_3 путем подачи в течение 15 минут воздуха, барботируемого через 24% раствор аммиака.

После внедрения в многослойные покрытия, индикатор БТС сохраняет рН-чувствительность. Данный эффект проявляется в уменьшении величины оптической плотности хитозановой пленки, что позволяет использовать его для детектирования паров аммиака [220-222].

Анализ зависимости поглощения многослойных пленок, допированных индикатором БТС и отличающихся количеством бислоев, показал, что количество внедренного индикатора пропорционально толщине пленок во всем исследованном диапазоне толщин (рисунок 1.8б). То есть, увеличение толщины покрытия приводит к увеличению количества центров сорбции [101] и, соответственно, чувствительности измерительной системы.

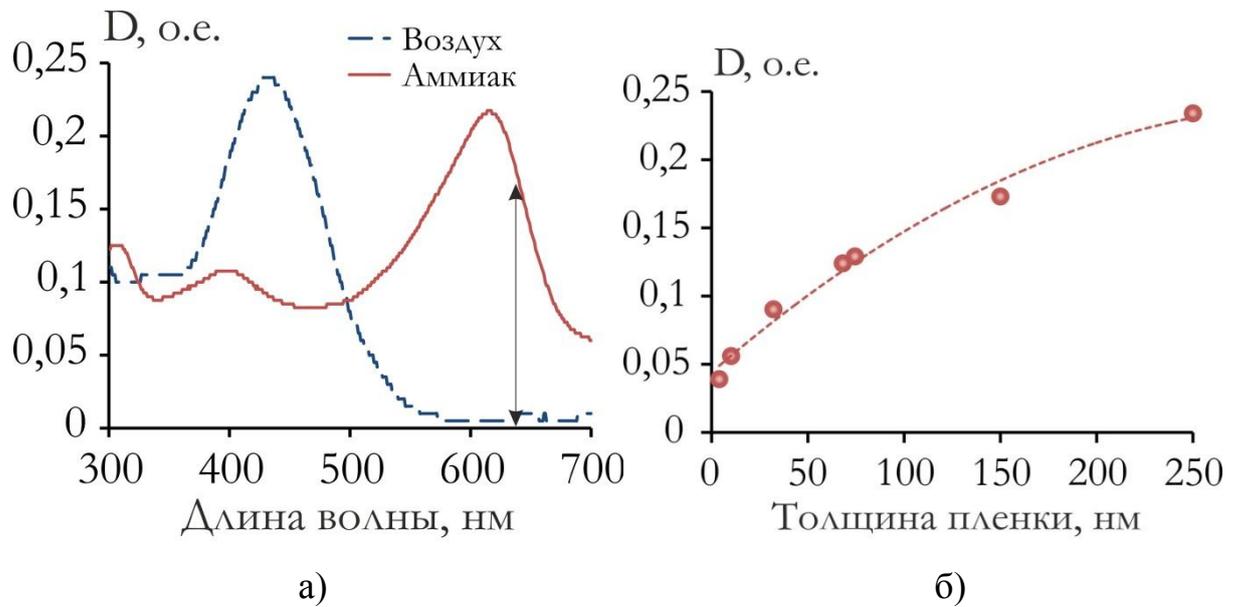


Рисунок 1.8. Оптические характеристики многослойной хемосенсорной структуры: а) спектры поглощения структуры в атмосфере воздуха и паров аммиака, б) зависимость коэффициента поглощения структуры на рабочей длине волны ($\lambda=633$ нм) от количества нанесенных бислоев.

С другой стороны это приводит к ухудшению динамических характеристик сенсора, поскольку увеличивается время диффузии молекул аналита из нижних слоев покрытия. Кроме того, увеличение оптического поглощения на рабочей длине волны приведет к уменьшению отношения сигнал/шум измерительной системы. Поэтому поиск компромисса в отношении этих характеристик является предметом исследования.

1.2 Сенсорные характеристики биополимерной структуры на основе комплексов полисахаридов и анионных индикаторов

Для проведения исследований хемосенсорных характеристик экспериментальная установка (рисунок 1.6) была дополнена системой подачи газовой смеси воздух/пары аналита (6) (рисунок 1.9). Уровень концентрации аналита задавался путем смешения воздушного потока, содержащего 1-1500 ppm (частей на миллион) аналита с различными объемами лабораторного воздуха. Точное значение концентрации аналита в камере определялось газоанализатором «Коллион 1В» (8), чувствительность которого составляла 1 ppm [223]. Для определения влияния уровня относительной влажности на чувствительность многослойного биополимерного покрытия, пары аналита пропускались через дистиллированную воду. Уровень относительной влажности в измерительной камере определялся гигрометром Testo 635 (7). Для нейтрализации паров аналита, выходящих из измерительной камеры, использовался водный раствор соляной кислоты (9).

Цикл измерения состоял из напуска аналита заданной концентрации в камеру до прекращения изменения выходного сигнала и последующей продувки чистым воздухом до восстановления исходного уровня выходного сигнала. Для определения времени срабатывания сенсора использовался общепринятый критерий t_{90} [103], характеризующий время изменения сигнала на 90% от максимального значения. Измерения проводились при 21 °С и уровне относительной влажности 30%. Объем измерительной камеры (700 см³) и скорость воздушного потока (0,25 л/мин) были выбраны в соответствии с параметрами, приведенными в [123, 130], что позволило сравнить полученные нами данные с результатами исследований сенсоров аналогичной конструкции.

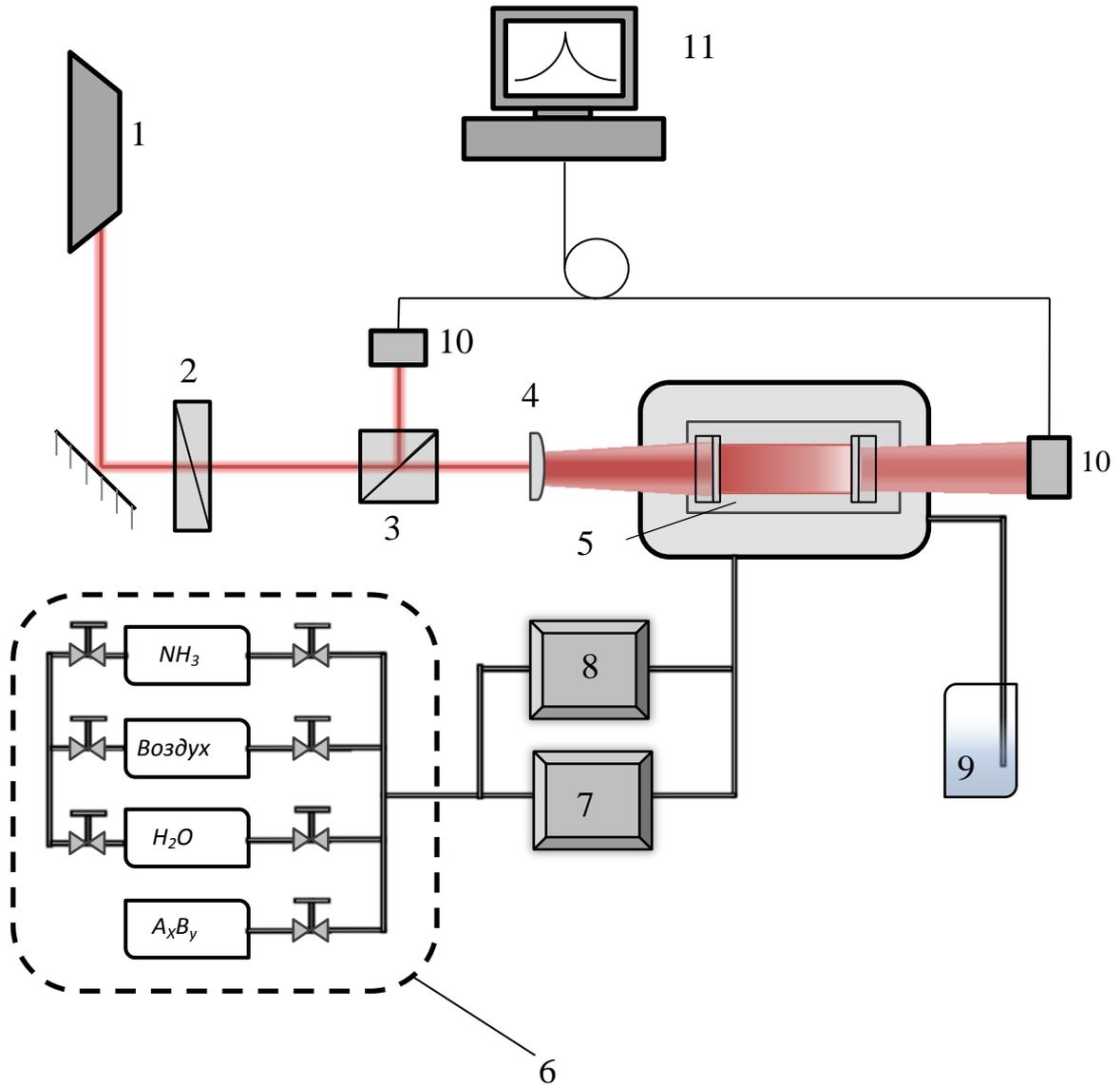


Рисунок 1.9. Схема экспериментальной установки: 1 – источник излучения, 2 – поляризатор, 3 – светоделительный куб, 4 – фокусирующая линза, 5 – волновод, 6 – система подачи газовой смеси, 7 – гигрометр, 8 – газоанализатор, 9 – водный раствор соляной кислоты, 10 – фотоприемник, 11 – ЭВМ.

Рядом авторов отмечается ухудшение характеристик колориметрических сенсоров при длительном воздействии лазерного излучения [224, 225], возникающее вследствие деградации индикатора при его взаимодействии с интенсивным лазерным излучением. Для уменьшения погонной интенсивности проходящего излучения нами было предложено использование цилиндрической линзы ((4) на рисунке 1.9) для ввода излучения в волновод. Это позволило уменьшить погонную интенсивность проходящего излучения примерно на два порядка, с сохранением ее интегральной величины (общее количество лазерного излучения, взаимодействующего с чувствительным слоем). Данный подход имеет значительное преимущество по сравнению с другими подходами, например, использованием ослабляющего светофильтра, поскольку позволяет сохранить первоначальную интенсивность лазерного излучения. Фотографии волноводного трека при возбуждении сферической и цилиндрической линзой приведены на рисунке 1.10.

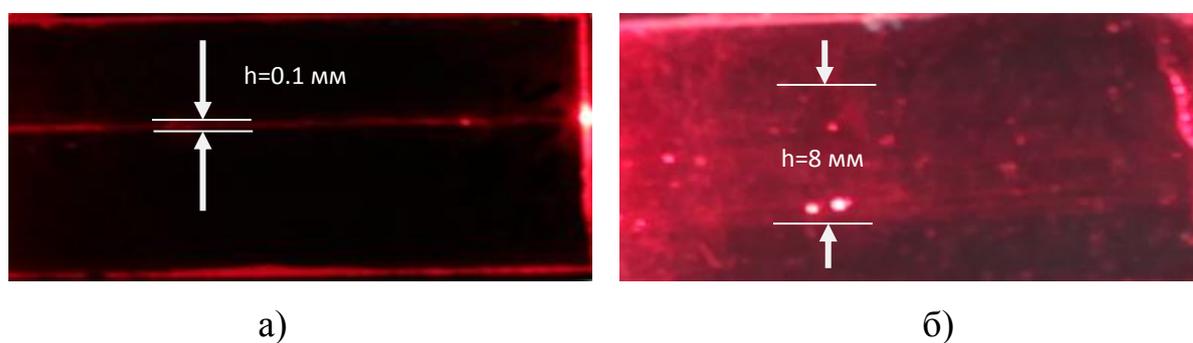


Рисунок 1.10. Фотография волноводного трека при различном способе возбуждения волновода: а) сферическая линза, б) цилиндрическая линза.

На рисунке 1.11 приведены результаты экспериментального исследования сенсорного отклика многослойного биополимерного покрытия с внедренным индикатором БТС на присутствие различных концентраций аммиака в окружающей среде. В данном эксперименте максимальная подаваемая концентрация аммиака составляла 300 ppm, что соответствует примерно 12 максимальным разовым ПДК (предельно допустимая концентрация) [226].

Из данных, представленных на рисунке 1.11 видно, что оптический отклик пропорционален концентрации подаваемого аналита. Величина отклика определяется количеством центров сорбции и хорошо соотносится с данными, представленными на рисунке 1.8б. Полученные данные позволяют определить чувствительность сенсора, а также его динамические характеристики – время срабатывания и время восстановления.

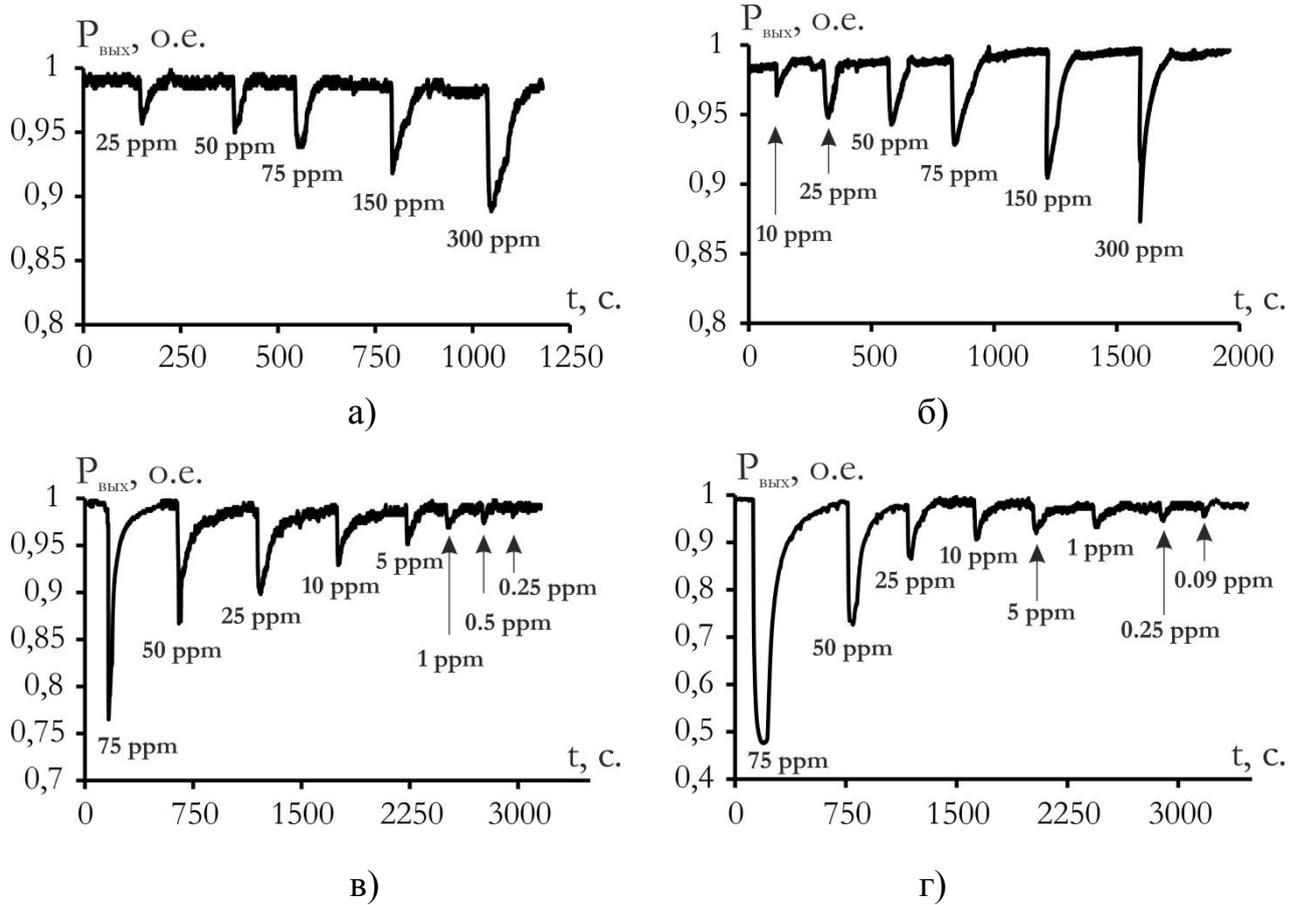


Рисунок 1.11. Оптический отклик многослойного покрытия с индикатором БТС при воздействии паров аммиака различных концентраций: а) 4 бислоя, б) 6 бислоев, в) 8 бислоев, г) 12 бислоев.

Пороговая чувствительность сенсора для аммиака различных концентраций рассчитывалась по формуле

$$S(C_{NH_3}) = 10 \lg \left(\frac{P_0 - P_S}{P_0} \right), \quad (1.5)$$

где P_0 – значение выходной мощности до воздействия аммиака, а P_S – минимальное значение выходной мощности при воздействии аммиака, C_{NH_3} – концентрация аммиака.

Проведенные исследования показывают, что сенсорный отклик покрытий, состоящих из 4 и 6 бислоев хитозан/каррагинан существенно хуже, чем для покрытий, состоящих из 8 и 12 бислоев хитозан / каррагинан. Экспериментально полученные значения чувствительности покрытий состоящих из 8 и 12 бислоев приведены на рисунке 1.12.

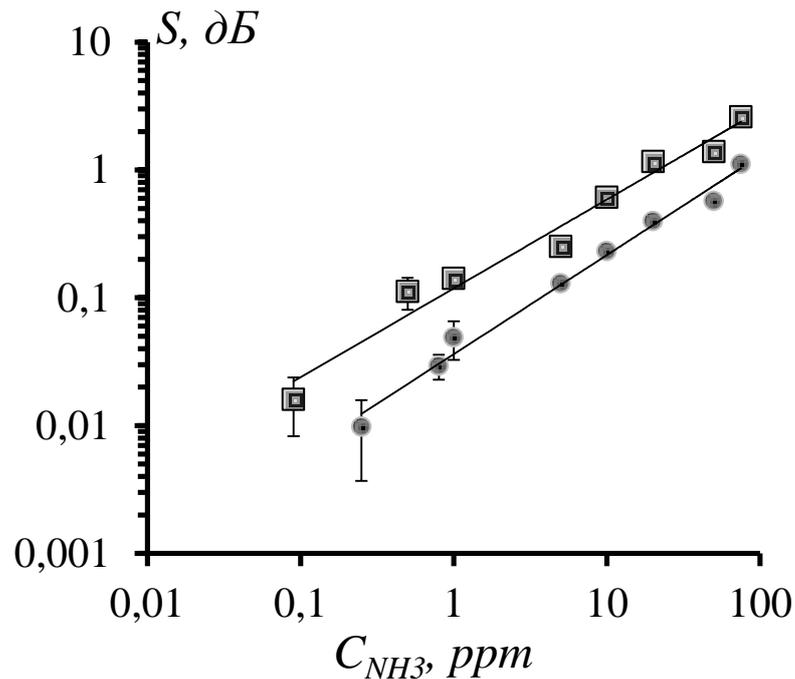


Рисунок 1.12. Пороговая чувствительность многослойных покрытий с индикатором БТС: 1 – 8 бислоев, 2 – 12 бислоев.

В проведенных экспериментах уровень шумов составлял порядка $0,01 \pm 0,002$ дБ, относительная погрешность измерений не превышала 3% [227]. 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 [228]. Полученный предел обнаружения аммиака, как минимум в 2,5 раза выше, чем для сенсоров аналогичной конструкции [123, 130], что хорошо соотносится с результатами численных расчетов, представленных на рисунке 1.5.

Время срабатывания сенсора определялось по уровню 0,9 от минимального значения оптического отклика и не превышало 20 секунд. Критерием восстановления сенсора служил возврат выходной мощности к первоначальному уровню. Из представленных на рисунке 1.13 зависимостей времени видно, что время восстановления прямо пропорционально концентрации подаваемого аналита.

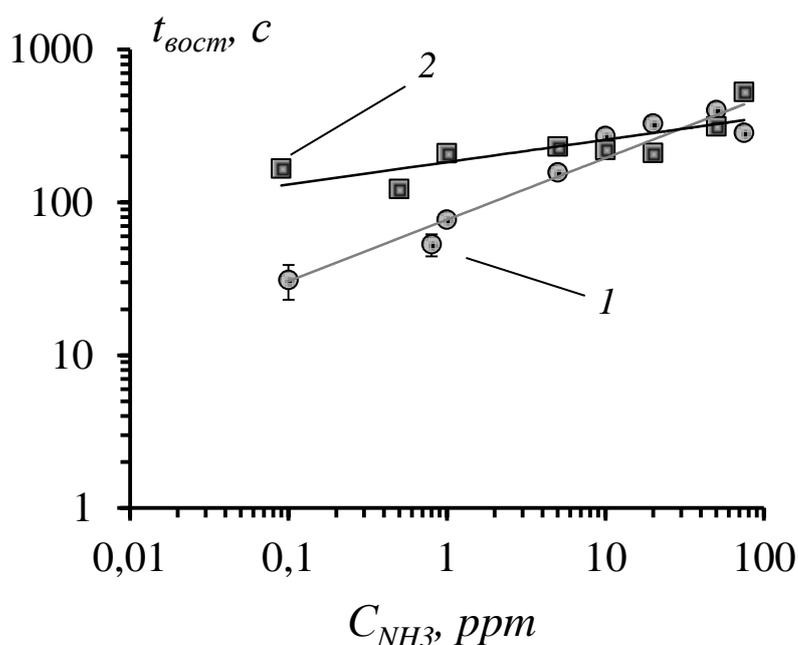


Рисунок 1.13. Время восстановления многослойных покрытий с индикатором БТС при напуске аммиака различных концентраций (1 – 8 бислоев, 2 – 12 бислоев).

Кроме того, время восстановления определяется ещё двумя факторами: временем диффузии молекул аналита и временем полной продувки камеры до удаления молекул аналита. В наших экспериментах время полной продувки камеры составляло порядка 180 секунд. В этой связи, анализ данных,

приведенных на рисунке 1.13, позволяет сделать вывод, что при концентрациях аналита до ≈ 20 ppm влияние матрицы на время диффузии молекул аналита оказывается не существенным.

Представленные на рисунках 1.12 и 1.13 данные хорошо соотносятся с результатами исследований сенсоров аналогичной конструкции (индикатор бромтимоловый синий, внедренный в полимерную матрицу), описанных, например в [123, 130]. Сравнение сенсорных характеристик исследованных биополимерных покрытий с существующими аналогами приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Сенсорные характеристики различных типов покрытий с внедренным pH-индикатором.

Тип чувствительного слоя	Сенсорные характеристики		
	Предел обнаружения, ppm	t_{90} , мин	$t_{\text{вост}}$, мин (при $C_{\text{NH}_3}=20$ ppm)
Золь-гель пленка на поверхности оптического волокна [123]	10	20	40
ПММА пленка на поверхности планарного волновода [130]	0.25	60	180
Бислои хитозан/каррагинан на поверхности планарного волновода [189]	0.09	0.3	5

Поскольку в работах, представленных в таблице 1.2, используется один и тот же тип индикатора (БТС), анализ данных позволяет сделать вывод о влиянии используемой матрицы чувствительного слоя на динамические характеристики измерительной системы. Так, долгое время восстановления

(порядка 40 мин.) сенсора с золь-гель чувствительным слоем [123] связано с повышенной кислотностью получаемых наночастиц SiO_2 из-за наличия свободных ОН-групп при атомах кремния, удерживающих большее количество аммиака. Присутствие избыточно сорбированного гидроксильными группами сенсорного слоя аммиака увеличивает время разрушения комплекса индикатор/краситель. В случае использования ПММА [130] восстановление сенсорных характеристик происходит в течении 180 мин, что связано с низкой пористостью материала сенсорного слоя и приводит к большому времени диффузии при восстановлении. Используемая нами многослойная полисахаридная матрица лишена данных недостатков [229, 230].

В настоящее время вопрос о влиянии относительной влажности на чувствительность волноводных колориметрических сенсоров остается открытым [123, 126, 130, 231]. При этом авторами отмечается существенное влияние относительной влажности на чувствительность и динамические характеристики сенсоров, чувствительный слой которых изготовлен на основе кремний-органических полимеров или с применением золь-гель технологий [123]. В то же время, сенсоры с чувствительным слоем на основе синтетических полимеров [130], например, ПММА, не подвержены влиянию относительной влажности.

Для учета влияния относительной влажности была исследована зависимость оптического отклика многослойных биополимерных покрытий от уровня относительной влажности. В данном эксперименте продувка сенсора осуществлялась чистым воздухом, барботируемым через 1 литр дистиллированной воды. Критерием достижения максимального уровня относительной влажности в камере служило прекращение изменения выходной мощности излучения. После этого для исследования хемосенсорного отклика в дистиллированную воду добавлялось 0,4-0,6 мл (в зависимости от требуемой концентрации аналита) 24% водного раствора аммиака [232].

После достижения максимального значения относительной влажности в камере были проведены последовательные напуски различных концентраций

аммиака, с суммарной концентрацией 13 ppm. Последовательность напусков с указанием подаваемой концентрации приведена на рисунке 1.14. Стоит отметить, что после каждого напуска система не продувалась чистым воздухом, продувка проводилась только на заключительном этапе исследования, когда концентрация аммиака в камере находилась на уровне 13 ppm. Выбор подаваемых концентраций аммиака был обусловлен необходимостью сравнения сенсорных характеристик при высоких значениях относительной влажности с аналогичными данными, полученными ранее при уровне относительной влажности 30%. Кроме того, чередование напусков аммиака с концентрацией 1 ppm и 5 ppm позволяет оценить погрешность проводимых измерений. Нулевая точка соответствует значению выходной мощности при уровне относительной влажности 90%.

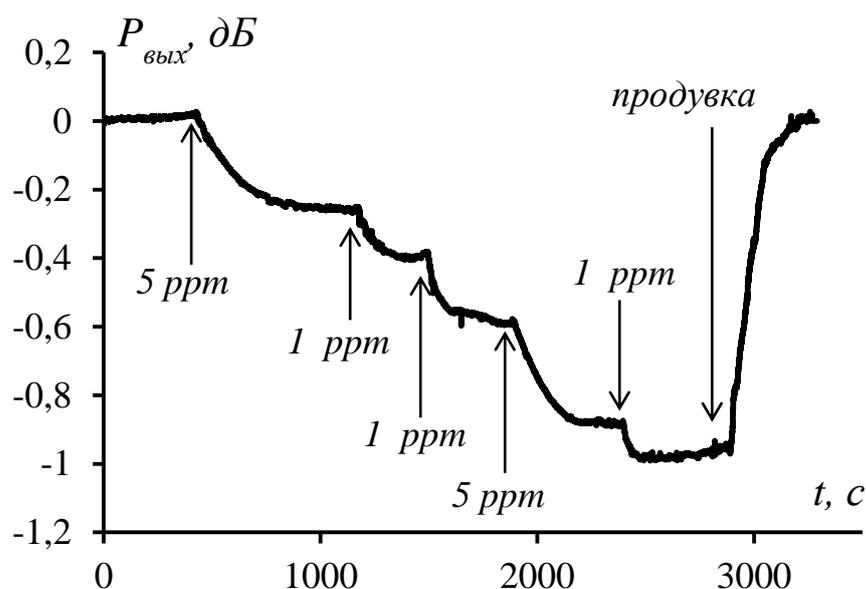


Рисунок 1.14. Сенсорный отклик биополимерных покрытий в условиях повышенной влажности (12 бислоев).

При сравнении величин сенсорного отклика для значений относительной влажности равных 30% и 90% (рисунок 1.15) можно сделать вывод о незначительном влиянии данного параметра на сенсорные характеристики исследованных образцов. Так, для 5 ppm аммиака, при повышенной влажности, величина отклика составляет $0,265 \pm 0,015$ дБ. Аналогичная величина отклика при влажности 30% составляет $0,2516 \pm 0,018$ дБ. В случае 1 ppm аммиака при

повышенной влажности оптический отклик составляет $0,136 \pm 0,024$ дБ, для уровня относительной влажности 30% - $0,142 \pm 0,013$ дБ [233].

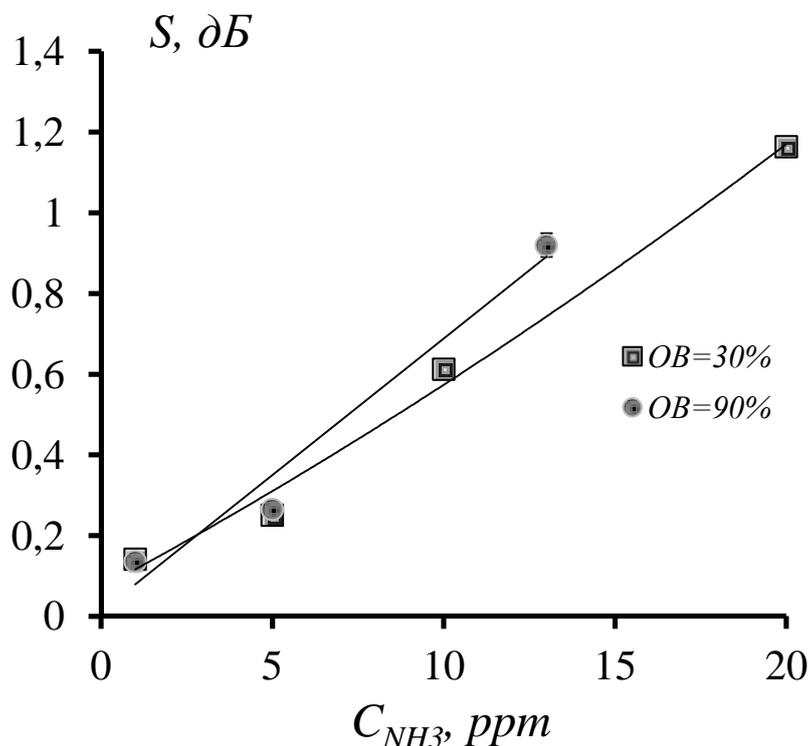


Рисунок 1.15 Зависимость пороговой чувствительности биополимерного покрытия от уровня относительной влажности. Толщина покрытия 12 бислоев.

Таким образом, отклонения оптического отклика при низком и высоком значениях относительной влажности по порядку величины схожи с относительной погрешностью измерений, в связи с чем можно предположить, что влияние относительной влажности можно считать несущественным для систем контроля воздуха производственной зоны [87], однако, для систем контроля воздуха населенных мест и биомедицинских измерений [88] необходимо контролировать данный параметр.

Для определения возможности так называемого «отравления» сенсора [101] высокими концентрациями аналита была проведена оценка, результаты которой приведены на рисунке 1.16. В этом эксперименте концентрация аналита в измерительной камере составляла 1500 ppm и сохранялась постоянной в течение всего эксперимента.

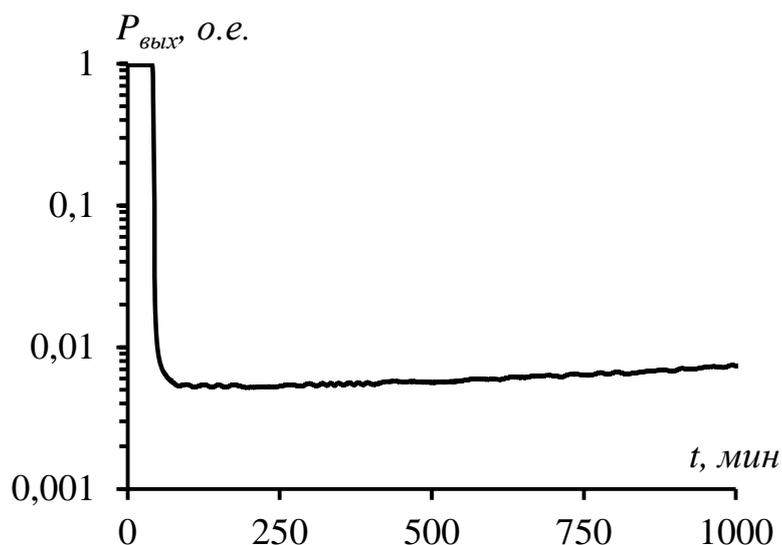


Рисунок 1.16. Стабильность сенсорных характеристик биополимерного покрытия при напуске сверхвысоких концентраций аммиака (12 бислоев, 1500 ppm).

Проведенные нами исследования стабильности сенсорных характеристик многослойного покрытия показали, что оно не подвержено отравлению сверхвысокими концентрациями аналита, как минимум в течение 16 часов непрерывного воздействия и сохраняет свои характеристики как минимум в течение трех месяцев при изменениях уровня относительной влажности с одновременным воздействием аналита с концентрациями до 150 ppm.

Так как потенциальная область применения разрабатываемых сенсоров аммиака весьма обширна, начиная от контроля воздуха производственных помещений химических предприятий, где требуется непрерывный мониторинг сравнительно высоких концентраций аммиака, и заканчивая проведением различного рода медицинских исследований, например, определение концентрации аммиака в выдыхаемом пациентом воздухе, необходимо проведение исследований селективности чувствительного слоя по отношению к аналиту в сравнении с другими газами. В качестве таких газов были выбраны приоритетные загрязнители атмосферного воздуха (диоксид серы (SO_2), монооксид углерода (CO)), позволяющие симитировать воздух производственных помещений, и пары органического растворителя ацетона

(C_3H_6O), которые могут содержаться в воздухе, выдыхаемым, например, больным сахарным диабетом. Для сравнения селективности чувствительного слоя по отношению к аналиту были выбраны сверхвысокие концентрации указанных газов (порядка 1000 ppm) и 0,5 ПДК аммиака (10 ppm). Полученные нами зависимости приведены на рисунке 1.17 [234].

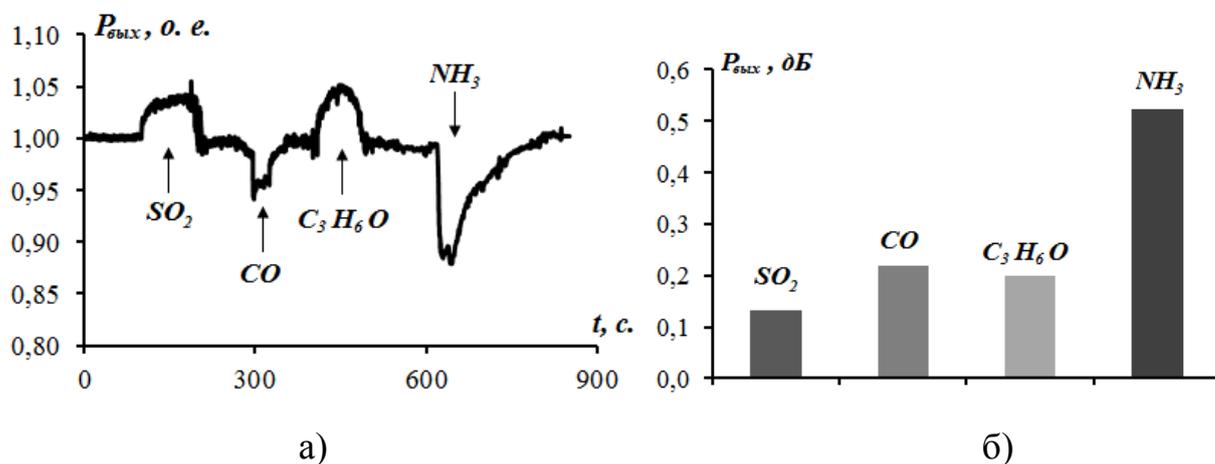


Рисунок 1.17. Селективность чувствительного слоя по отношению к аналиту (концентрация аммиака – 10 ppm, концентрация остальных газов – 1000 ppm ($\approx 2 \text{ г/м}^3$)): а) кинетические характеристики, б) сравнение величины отклика.

Полученные данные демонстрируют возможность регистрации 0.5 максимальной разовой ПДК аммиака, в присутствии посторонних газов существенно больших концентраций.

1.3 Выводы к главе 1

В данной главе впервые экспериментально доказана возможность использования многослойного биополимерного покрытия на основе полисахаридов хитозана и λ -каррагинана с внедренным индикатором бромтимоловый синий в качестве чувствительного элемента интегрально-оптических сенсоров для регистрации паров аммиака в окружающей среде.

Установлено, что пороговая чувствительность сенсорного слоя зависит от количества сорбированного им индикатора и определяется толщиной многослойного биополимерного покрытия.

Установлено, что 12 бислойное покрытие обеспечивает максимальную чувствительность оптического химического сенсора, составляющую 0,09 ppm аммиака, что соответствует $3,57 \cdot 10^{-4}$ ПДК.

Установлено, что использование цилиндрической линзы для ввода излучения в волноводную структуру позволяет предотвратить деградацию индикатора при длительном воздействии лазерного излучения и повысить чувствительность и надежность измерительной системы.

Экспериментально установлено, что при использовании многослойной структуры для создания сенсоров контроля воздуха производственных помещений можно пренебречь влиянием относительной влажности окружающей среды.

Экспериментально доказано, что оптический отклик многослойной сенсорной структуры на присутствие 10 ppm аммиака в 2,5-3 раза выше, чем оптический отклик на 1000 ppm диоксида серы, монооксида углерода и ацетона.

Результаты, представленные в данной главе опубликованы в следующих печатных изданиях [212, 218-223, 226-230, 232-234].

Глава 2. Волноводные хитозановые пленки в качестве сенсоров относительной влажности и особенности взаимодействия с ними непрерывного лазерного излучения

В главе 1 было показано, что формирование чувствительного слоя оптического волноводного сенсора из материала, в котором $n_c > n_v$ обеспечивает достижение большей чувствительности, по сравнению со случаем $n_c < n_v$. В этой связи, максимально возможное увеличение чувствительности будет достигаться в случае, когда вся энергия направляемого волноводом излучения будет взаимодействовать с чувствительным слоем. В работе [230] нами было показано, что формирование на поверхности волновода сенсорного участка из диоксида титана с $n_v - n_c = \Delta n \approx -0,5$, при выполнении ряда условий обеспечивает существенное увеличение чувствительности. Альтернативой этому подходу, по всей видимости, может являться формирование волновода непосредственно из материала, изменяющего свои оптические характеристики в присутствии аналита. Проведенный анализ существующих материалов, обладающих данным свойством, показал перспективность использование полисахарида хитозана для решения данной задачи, поскольку хитозан обладает хорошими пленкообразующими свойствами, оптической прозрачностью и хорошей сорбционной способностью по отношению к парам воды, характеризующейся зависимостью, как от химических особенностей применяемого полисахарида, так и от ионной формы (наличие молекул кислоты) пленки. К настоящему времени, сорбционные характеристики хитозана достаточно хорошо изучены, однако исследования оптических и, в первую очередь, волноводных характеристик практически не проводились. Совокупность указанных характеристик обусловила использование хитозана для создания сенсорного элемента, в котором функции волновода и чувствительного слоя объединены в одной пленки. В качестве аналита была выбрана относительная влажность окружающей среды.

2.1 Методика получения тонких хитозановых пленок и результаты исследования особенностей их взаимодействия с лазерным излучением при уровне относительной влажности 30%.

Для создания тонких пленок на диэлектрических подложках использовался хитозан производства ОАО “Биопрогресс” (молекулярная масса 500 кДа, степень деацетилирования 80,5%), который для получения необходимой концентрации (1-5%) растворялся в растворе уксусной (ацетат) или лимонной (цитрат) кислоты при мольном соотношении $-NH_2/-COOH$ (1:2). Раствор перемешивался в течение 3 часов, после чего выдерживался в течение 12 часов при температуре 21 °С. Для удаления растворенных газов раствор вакуумировался и обрабатывался в ультразвуковой бане в режиме дегазирования. Перед получением пленок, раствор последовательно фильтровался через мембранные фильтры с диаметром пор 1,2 мкм, 0,8 мкм и 0,45 мкм [235].

Подложки из натрий-силикатного стекла или фторида магния площадью 50x10мм и толщиной $h=2$ мм предварительно обрабатывались раствором $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:1) в ультразвуковой бане в течение двух часов, промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°С в течение 12 часов. Для нанесения пленок однородной толщины использовался метод центрифугирования с помощью спин-коатера (Laurell WS-400B-6NPP-LITE, США). Раствор полимера равномерно распределялся по подложке, вращавшейся при угловых скоростях 500-4000 об./мин. (в зависимости от требуемой толщины пленки) в течение двух минут. Зависимости толщины пленки от угловой скорости подложки для ацетата и цитрата хитозана приведены на рисунке 2.1.

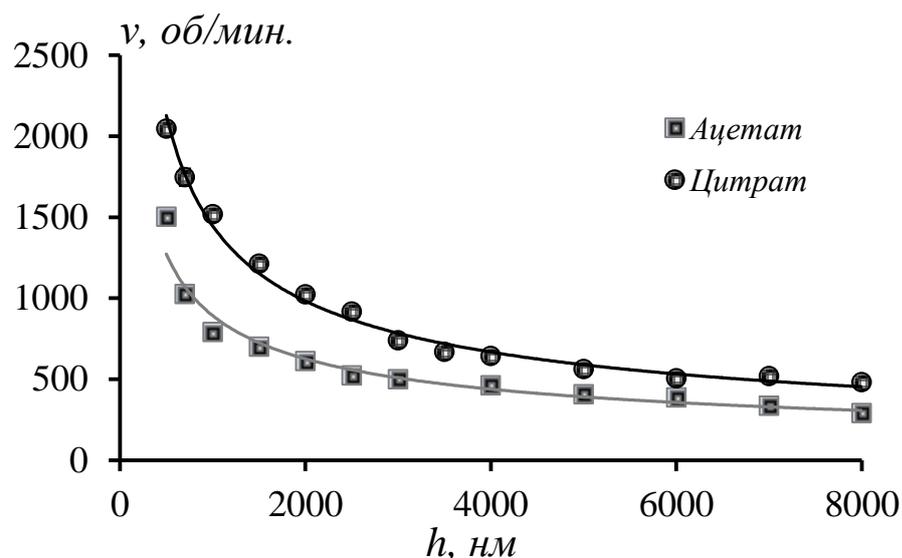


Рисунок 2.1. Зависимость толщины пленки от угловой скорости подложки.

Для получения информации о толщине пленок и морфологии их поверхности использовался атомно-силовой микроскоп фирмы Nano-DST (PNI, США) с зондами SICON (Si , n -type). Максимальная область сканирования составляла - $90 \times 90 \times 13$ мкм ($\pm 10\%$), минимальный шаг сканирования - $0,004$ нм. На рисунке 2.2 приведены АСМ-изображения пленок ацетата и цитрата хитозана, полученных при скорости вращения подложки 3000 об./мин, на подложке из фторида магния.

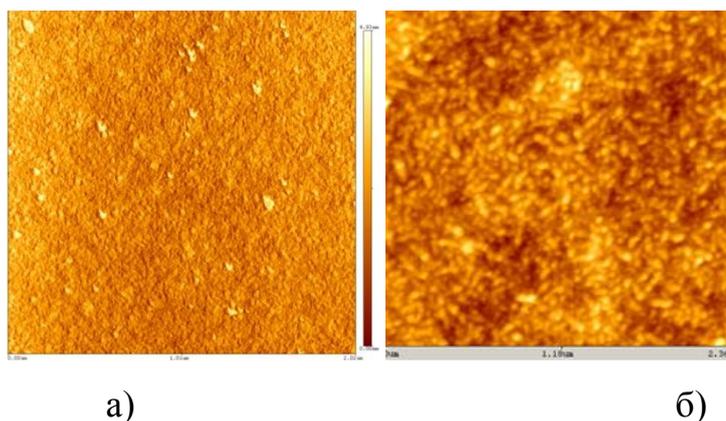


Рисунок 2.2. АСМ-изображения поверхности исследованных пленок, площадь сканирования 2×2 мкм: а) ацетат хитозана; б) цитрат хитозана.

Среднеквадратичное отклонение шероховатости поверхности пленки ацетата хитозана составило $0,5129$ нм, а пленки цитрата хитозана – $1,8816$ нм.

Экспериментально установлено, что используемая методика центрифугирования при угловых скоростях свыше 500 об./мин. позволяет получать ровные покрытия необходимой толщины (до трех микрон). Уменьшение угловой скорости подложки ниже 500 об./мин. приводит к неравномерности толщины пленки и повышению шероховатости их поверхности.

Для перевода пленок в нейтральную форму (удаление молекул кислоты), покрытия выдерживались 10 минут в 3% растворе аммиака и промывались проточной дистиллированной водой. Переход в нейтральную форму сопровождался уменьшением толщины покрытия на 10% в случае ацетата хитозана и на 60% в случае цитрата хитозана, вызванным удалением молекул кислоты из пленки.

Для проведения исследований оптических характеристик хитозановых пленок было изготовлено по три образца каждой формы хитозана. Пленки наносились методом центрифугирования при количестве оборотов $v=3000$ об/мин. В качестве материалов для подложки были выбраны натрий-силикатное стекло и фторид магния. Подложки из данных материалов имеют класс чистоты полированной поверхности - РII; общую ошибку формы поверхности для $\lambda=632.8$ нм - $\lambda/4$; предельную клиновидность - $<3'$. Размеры подложек $50 \times 10 \times 2 \pm 0.1$ мм.

Полученные спектральные характеристики оптической плотности и дисперсионные характеристики показателя преломления исследованных пленок приведены на рисунках 2.3 и 2.4, соответственно.

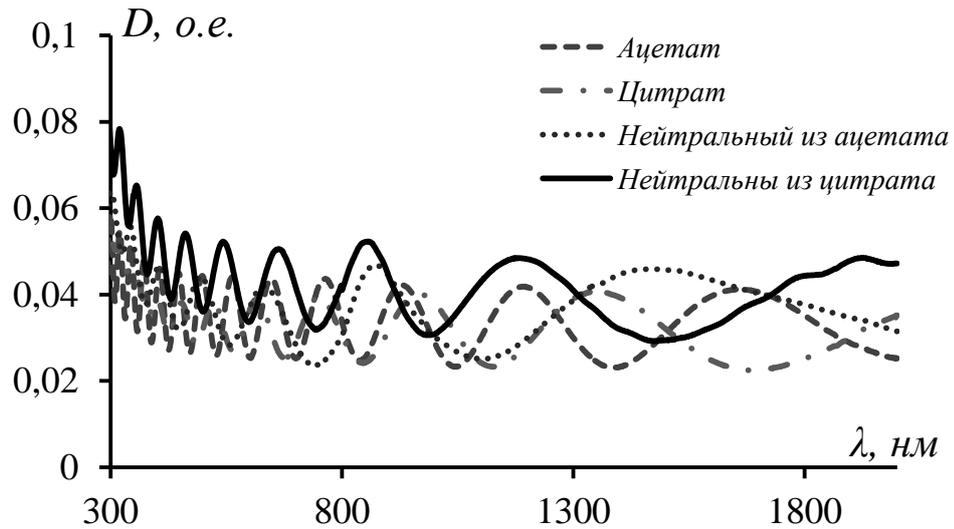


Рисунок 2.3. Спектральные характеристики оптического поглощения тонких пленок солевых и нейтральных форм хитозана.

Из полученных спектров видно, что исследуемые пленки имеют низкое поглощение в видимом диапазоне длин волн. Осцилляции в полученном спектре вызваны интерференцией света в тонкой пленке. Различия в положениях максимумов и минимумов интерференции для пленок различных форм хитозана обусловлены их различной толщиной.

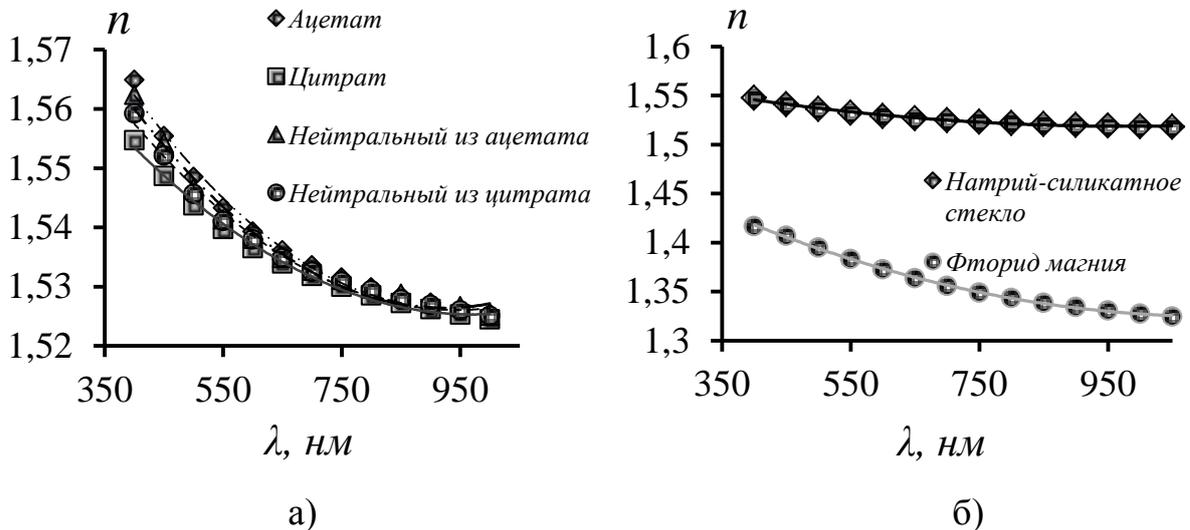


Рисунок 2.4. Дисперсионные характеристики показателя преломления (а) исследованных пленок, (б) подложек.

Представленные на рисунке 2.4 данные позволяют рассчитать изменение эффективного показателя преломления волноводной моды как функции толщины волноводной пленки [95, 217]:

$$V\sqrt{1-b} = m\pi + a \tan \sqrt{\frac{b}{1-b}} + a \tan \sqrt{\frac{b+a}{1-b}}, \quad (2.1)$$

где $a = \frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}$ - мера асимметрии структуры,

$b = \frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_s^2}$ - нормированный показатель преломления волновода,

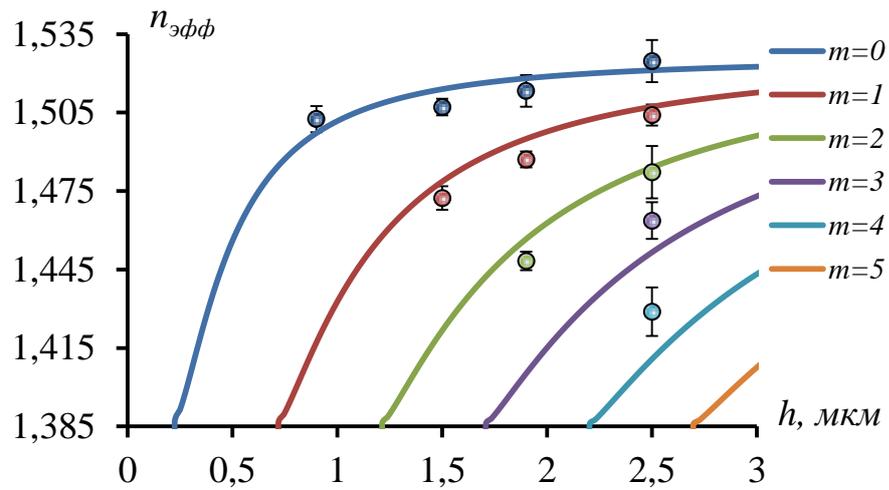
$V = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)h\sqrt{n_f^2 - n_s^2}$ - нормированная толщина пленки,

n_c - показатель преломления окружающей среды (для воздуха $n_c=1$),

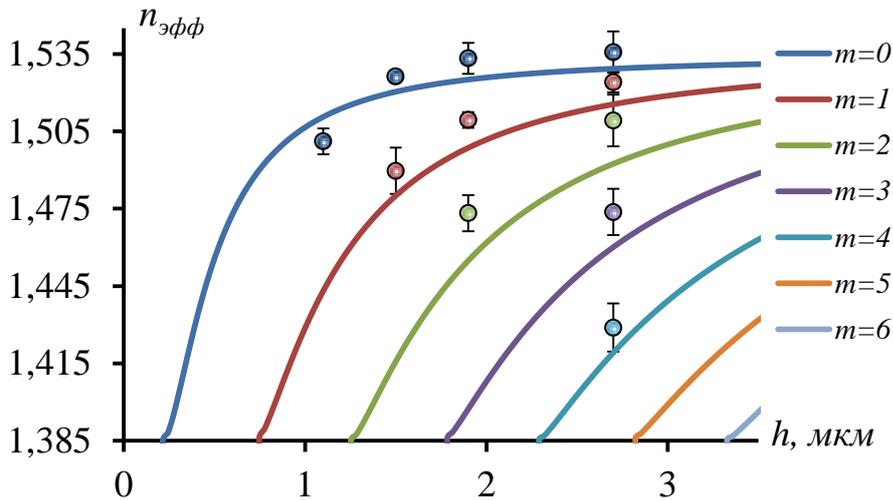
n_s - показатель преломления подложки,

n_f - показатель преломления пленки.

На рисунках 2.5 - 2.8 приведены полученные расчетные зависимости и экспериментальные значения (обозначены точками) эффективного показателя преломления волновода как функции его толщины для пленок, сформированных на подложке из натрий-силикатного стекла и фторида магния.

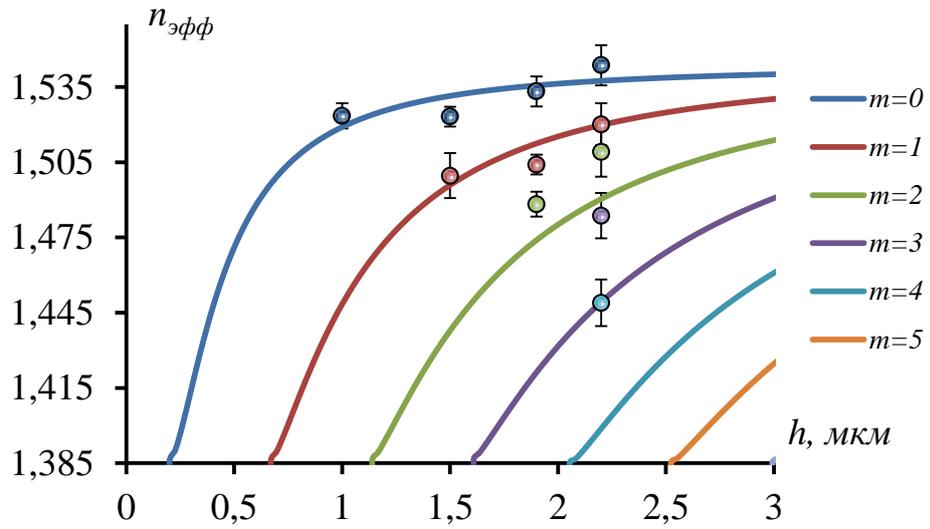


а)

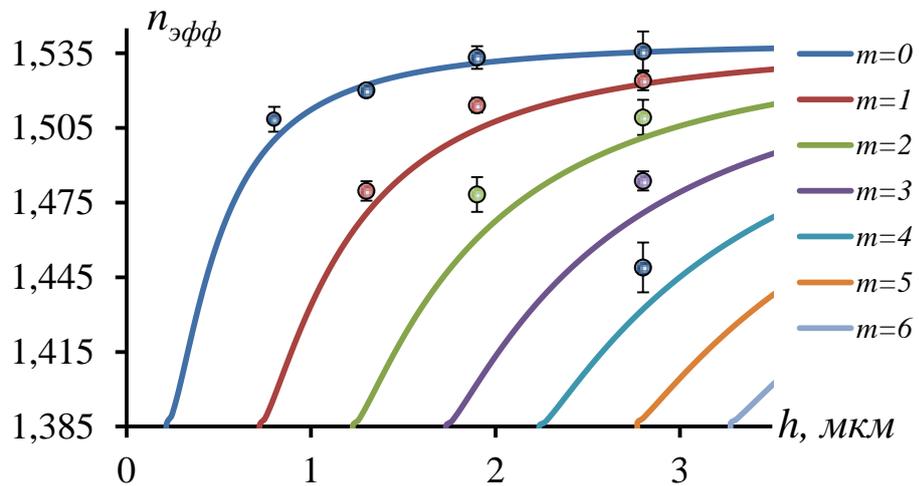


б)

Рисунок 2.5. Расчетные зависимости (сплошная линия) и экспериментальные значения (точки) эффективного показателя преломления волновода на основе пленок солевой и нейтральной формы ацетата хитозана как функция его толщины при использовании в качестве подложки фторида магния: а) солевая форма, б) нейтральная форма.



а)



б)

Рисунок 2.6. Расчетные зависимости (сплошная линия) и экспериментальные значения (точки) эффективного показателя преломления волновода на основе пленок солевой и нейтральной формы цитрата хитозана как функция его толщины при использовании в качестве подложки фторида магния: а) солевая форма, б) нейтральная форма.

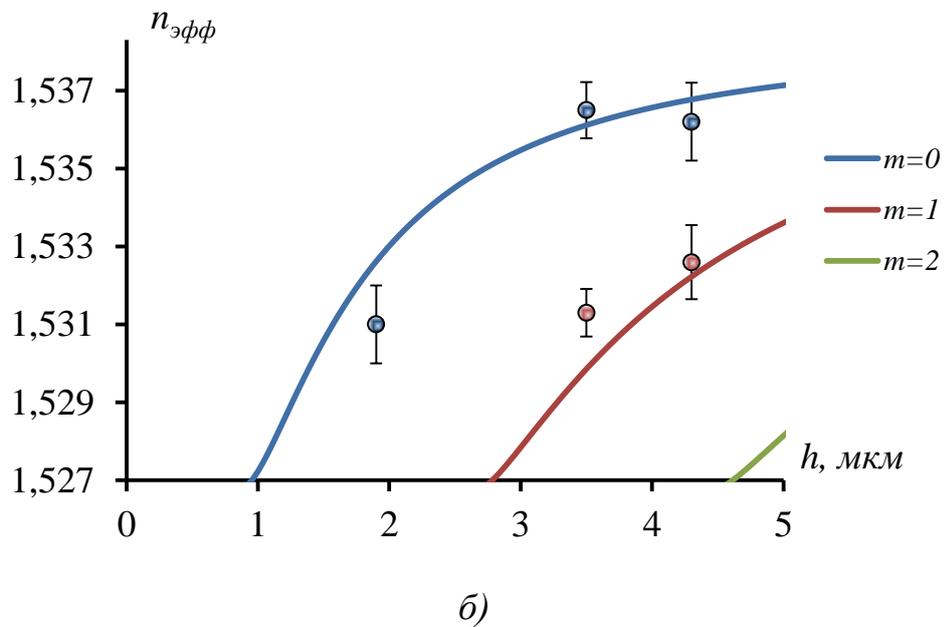
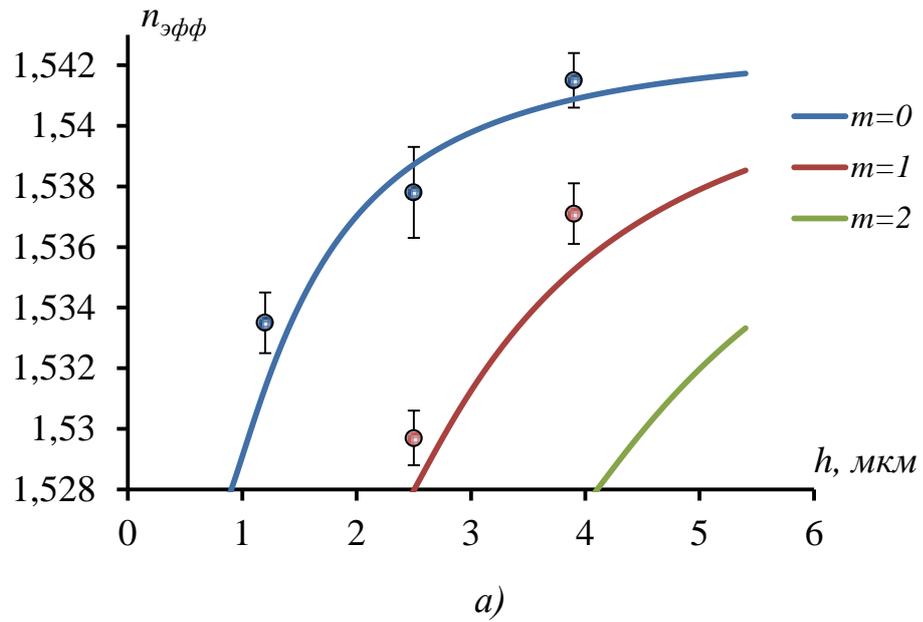
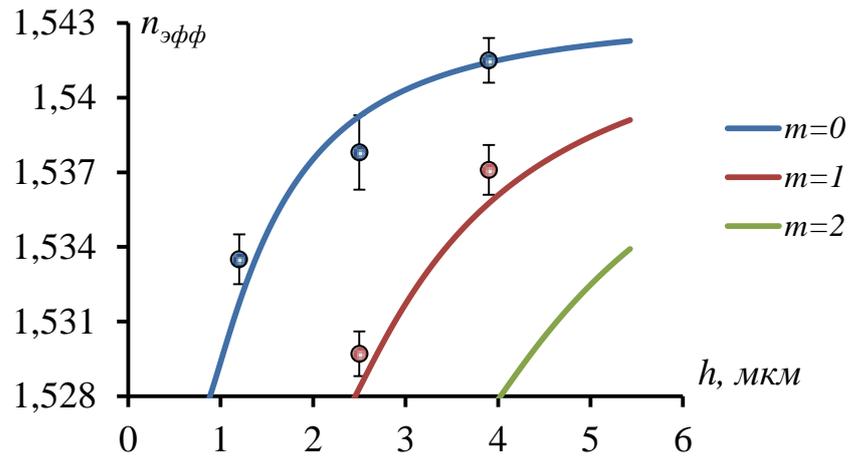
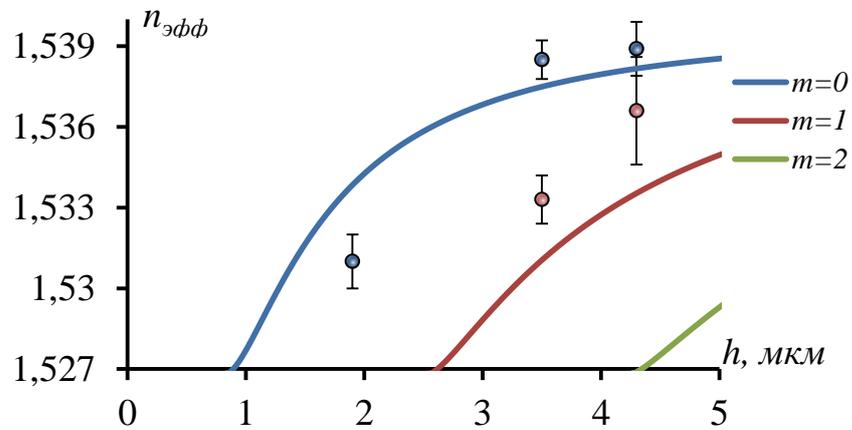


Рисунок 2.7. Расчетные зависимости (сплошная линия) и экспериментальные значения (точки) эффективного показателя преломления волновода на основе пленок солевой и нейтральной формы ацетата хитозана как функция его толщины при использовании в качестве подложки натрий-силикатного стекла: а) солевая форма, б) нейтральная форма.



а)



б)

Рисунок 2.8. Расчетные зависимости (сплошная линия) и экспериментальные значения (точки) эффективного показателя преломления волновода на основе пленок солевой и нейтральной формы цитрата хитозана как функция его толщины при использовании в качестве подложки натрий-силикатного стекла: а) солевая форма, б) нейтральная форма.

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 2.4 - 2.8 позволяет сделать вывод, что использование в качестве подложки натрий-силикатного стекла ($n=1.527$) позволяет получать маломодовые волноводы. В то время как подложки из фторида магния ($n=1.385$) обеспечивают многомодовый режим волноводного распространения излучения.

Полученные величины потерь оптического излучения (методика измерений приведена в главе 1.1) при распространении в исследованных волноводных структурах представлены на рисунке 2.9. Из приведенных зависимостей видно, что величина оптических потерь существенно зависит от формы используемого полимера. Согласно [215] для интегрально-оптических волноводов приемлемыми считаются потери порядка 5 дБ/см и очень низкими $< 1 \text{ дБ/см}$. Потери в образцах ацетата хитозана можно считать приемлемыми. В то же время, пленки цитрата хитозана имеют очень низкие потери.

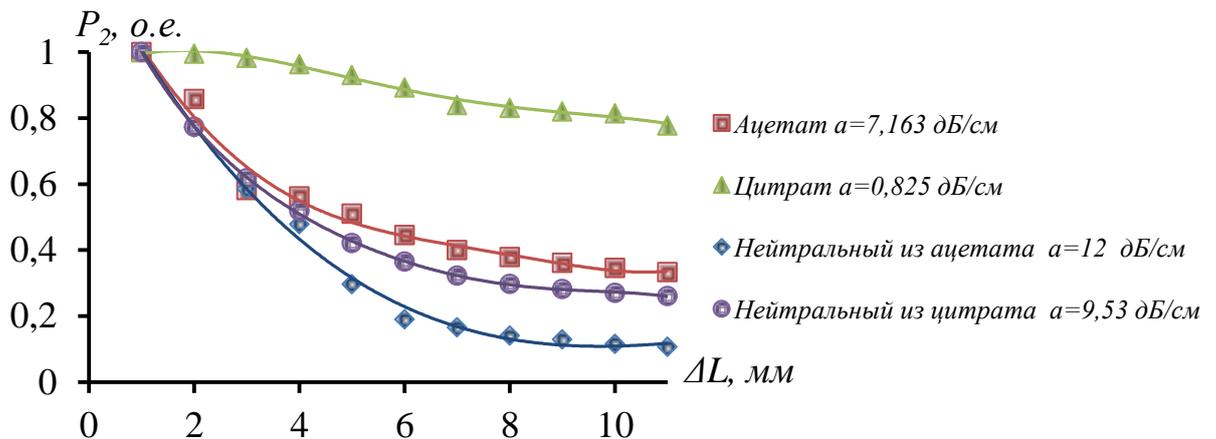


Рисунок 2.9. Значения выходной мощности как функция расстояния в волноводной пленке и соответствующие им величины оптических потерь.

Поскольку было установлено, что все пленки имеют низкое оптическое поглощение на длине волны используемого лазерного излучения ($\lambda=632,8 \text{ нм}$, Рисунок 2.3), то наблюдаемые отличия величины потерь излучения для разных форм хитозана, по-видимому, связаны с различной адгезией материала волноводного слоя к подложке и, соответственно, рассеянием излучения на границе пленка/подложка, а также рассеянием излучения на стохастическом варьировании показателя преломления по толщине пленки [215].

2.2 Сорбционная способность пленок хитозана по отношению к парам воды и ее связь с их оптическими характеристиками

Для применения хитозановых пленок в качестве оптических сенсоров относительной влажности важнейшими характеристиками являются сорбционная способность (приращение массы и объема пленки при повышении уровня относительной влажности) и ее связь с такими оптическими характеристиками как показатель преломления и коэффициент поглощения.

Для исследования сорбционной способности в эксикатор, с заданным уровнем относительной влажности, помещались свободные пленки ацетата и цитрата хитозана и выдерживались в течение 24 часов при температуре 20 °С, после чего проводилось взвешивание пленок. Увеличение массы пленок

$$\Delta M = \left(\frac{M_{H_2O}}{M_0} - 1 \right), \text{ где} \quad (2.1)$$

M_{H_2O} - масса хитозана при различных уровнях относительной влажности, а M_0 - масса хитозана при нулевой влажности, свидетельствовало о количестве сорбированной воды. Результаты измерений приведены на рисунке 2.10 [236].

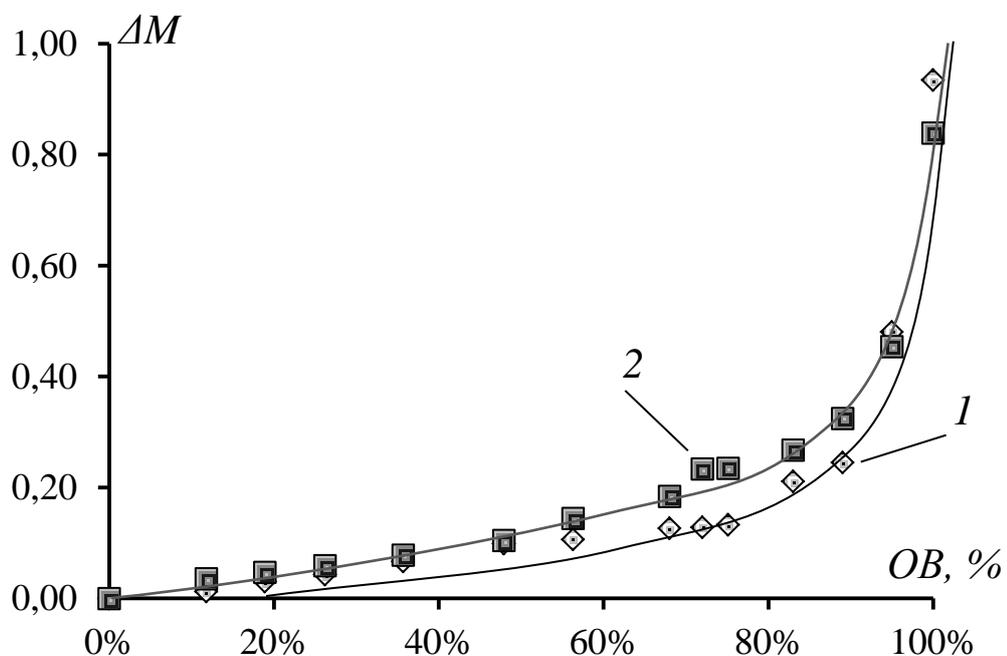


Рисунок 2.10. Сорбционные характеристики хитозановых пленок по отношению к парам воды: 1 – Ацетат хитозана, 2 – Цитрат хитозана.

Полученные результаты показывают, что используемый в данной работе хитозан способен сорбировать воду до 100% своей массы, что находится в хорошем соответствии с данными, приведенными в работах [160, 161].

Для оценки вклада уровня относительной влажности окружающей среды в величину оптического поглощения хитозановой пленки были изготовлены свободные пленки ацетата и цитрата хитозана толщиной порядка 50 мкм. Изготовление пленки такой толщины было вызвано необходимостью увеличения пути оптического излучения, поскольку возникающая интерференция в используемых нами волноводных пленках (рисунок 2.3) не позволяет провести данную оценку с высокой степенью точности.

Так как хитозан является пористым материалом [153, 154], процесс сорбции воды приводит к заполнению воздушных пор и, соответственно, уменьшению рассеяния излучения на неоднородностях показателя преломления, при увеличении уровня относительной влажности (рисунок 2.11). Можно видеть, что зависимость изменения оптической плотности пленки от уровня относительной влажности имеет два участка: $\approx 20\%-60\%$ и $\approx 60\%-90\%$.

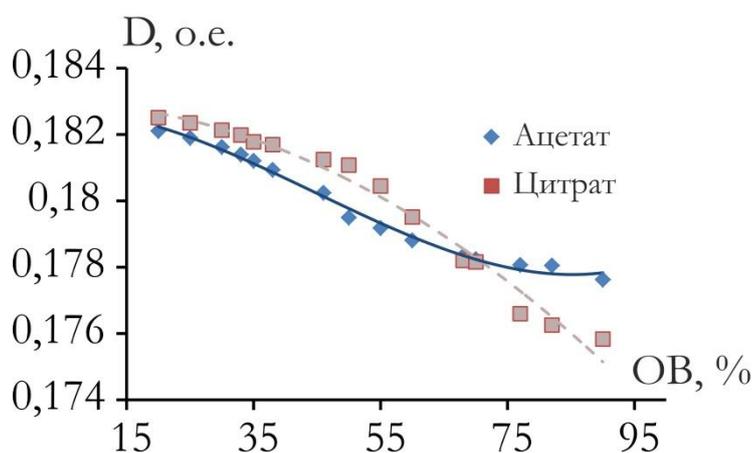


Рисунок 2.11 Спектральные характеристики оптической плотности пленки ацетата хитозана при различном уровне относительной влажности.

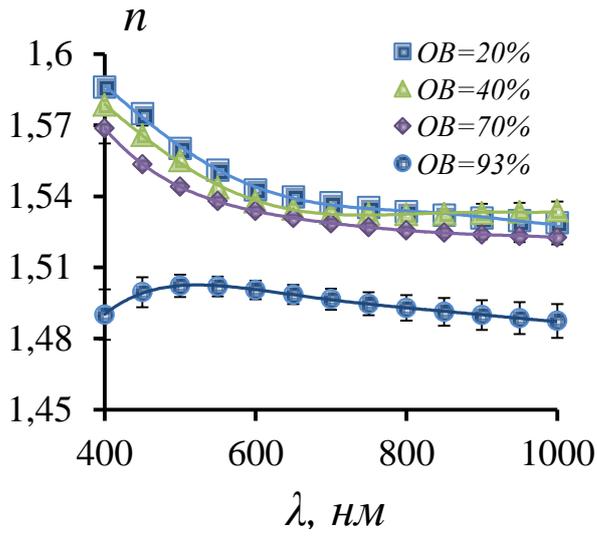
Таким образом, повышение уровня относительной влажности от 15% до 95% приводит к уменьшению оптической плотности пленки на $D \approx 0,005 \pm 0,0005$. При этом, исходя из уравнения Бугера-Ламберта-Бира (1.1), зная величину оптической плотности и толщину пленки можно определить, что коэффициент

поглощения пленки уменьшится на величину $\Delta\alpha=1,892 \text{ см}^{-1}$, что приведет к соответствующему уменьшению потерь в волноводе [215].

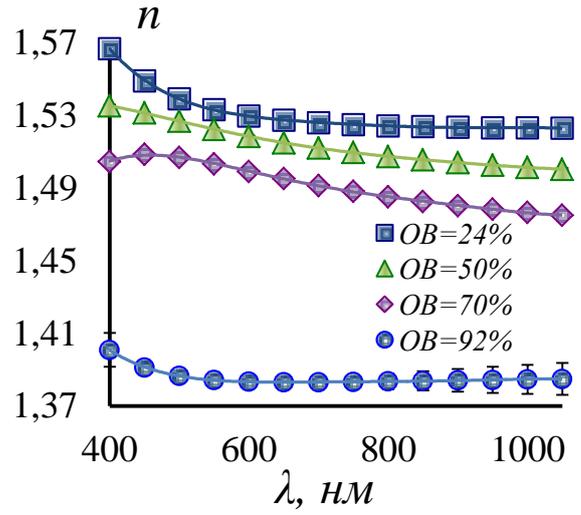
В работе [160] показано, что процесс сорбции воды сопровождается увеличением толщины и уменьшением показателя преломления хитозановых пленок, и что данный процесс обратимый (при нагреве пленок происходит десорбция молекул воды с восстановлением первоначальных значений толщины и показателя преломления пленки).

Для определения частотной дисперсии показателя преломления хитозановых пленок от уровня относительной влажности окружающей среды были проведены эллипсометрические измерения, при этом, камера эллипсометра дополнительно герметизировалась, а уровень относительной влажности создавался водным раствором серной кислоты в пропорции, приведенной в [237]. Результаты измерений для фиксированных уровней относительной влажности приведены на рисунке 2.12.

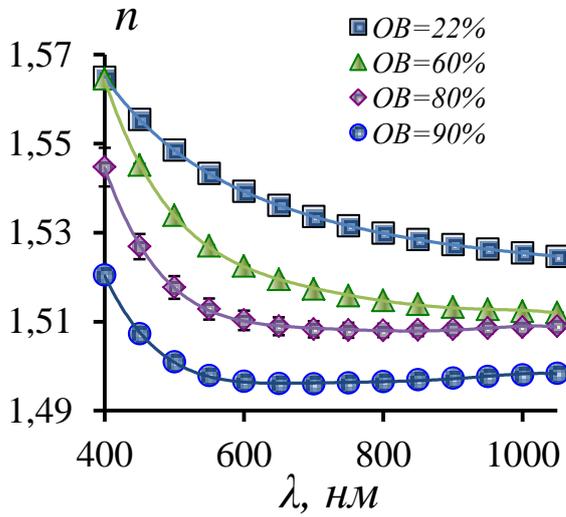
Зависимость показателей преломления хитозановых пленок и используемых подложек от относительной влажности окружающей среды для длины волны $\lambda=632,8 \text{ нм}$, на которой в дальнейшем исследовались волноводные характеристики, приведена на рисунке 2.13 [236].



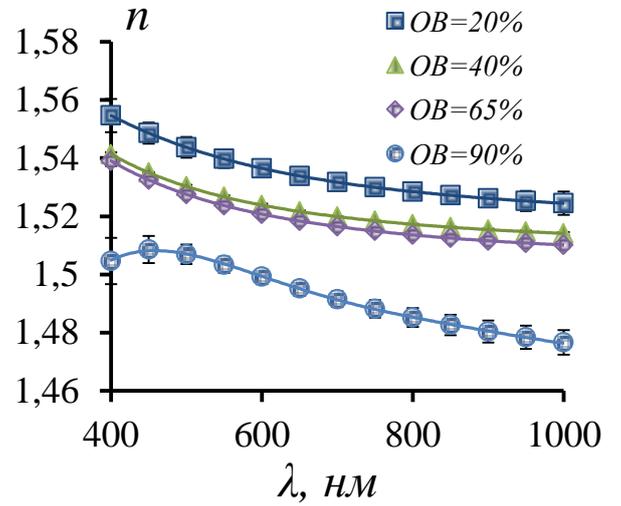
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.12. Дисперсионные характеристики показателя преломления хитозановых пленок при различном уровне относительной влажности окружающей среды (OB): а) Ацетат хитозана, б) Цитрат хитозана, в) Нейтральный из ацетата хитозана, г) Нейтральный из цитрата хитозана.

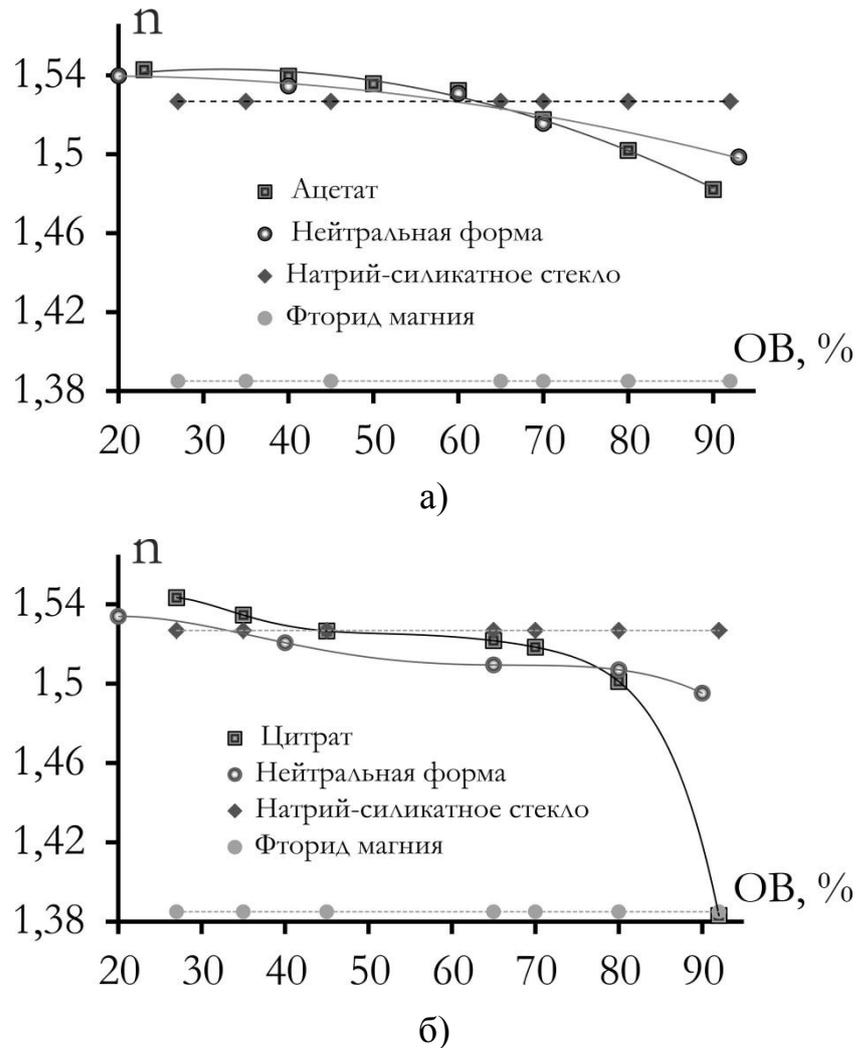


Рисунок 2.13. Зависимость показателя преломления хитозановых пленок (1 – солевая форма, 2 – нейтральная форма) и подложек (3 – натрий-силикатное стекло, 4 – фторид магния) от уровня относительной влажности окружающей среды для $\lambda=632,8$ нм: а) Ацетат хитозана, б) Цитрат хитозана.

Как и в [160] для всех типов пленок наблюдается уменьшение показателя преломления при повышении относительной влажности. Однако нами установлено, что имеются пороговые значения влажности, при которых происходит увеличение скорости изменения показателя преломления, причем для цитрата хитозана - значительное. В случае ацетата хитозана этот уровень относительной влажности составляет 60%, а для цитрата хитозана - 75%, что хорошо согласуется с исследованием сорбционных характеристик, результаты

которых приведены на рисунке 2.10 [238] и изменением оптической плотности хитозановых пленок, приведенных на рисунке 2.11.

Полученные данные показывают, что при уровне относительной влажности окружающей среды $\approx 95\%$, показатель преломления пленок ацетата и цитрата хитозана уменьшается до $n_A=1,496$ и $n_{Ц}=1,383$, соответственно. В этой связи, для сохранения условий волноводного распространения излучения при изменении относительной влажности в широком диапазоне значений, в качестве подложки был выбран оптический кристалл фторид магния, с показателем преломления $n=1.385$ на длине волны $\lambda=632,8$ нм, при использовании которого в качестве подложки был реализован волноводный режим распространения излучения в исследуемых пленках при относительной влажности окружающей среды 15 - 95% [238-240].

Для качественного описания происходящих процессов можно воспользоваться формулой Лоренц-Лоренца, связывающей показатель преломления вещества с электронной поляризуемостью частиц, из которых оно состоит:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\zeta, \text{ где} \quad (2.2)$$

N – количество частиц в единице объема

ζ – поляризуемость частиц

Для описания изменения показателя преломления хитозановой пленки при сорбции молекул воды формула (2.5) примет вид:

$$\frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} = R_{xum} C_{xum} + R_{H_2O} C_{H_2O}, \quad (2.3)$$

где $R_{xum} = \frac{4\pi}{3} N\zeta$ – поляризуемость моля хитозана, C_{xum} – концентрация хитозана; R_{H_2O} и C_{H_2O} – поляризуемость моля воды и концентрация воды в пленке, соответственно.

В этом случае, из уравнения (2.3), показатель преломления исследуемых пленок при сорбции молекул воды ($n_{B(H_2O)}$) будет определяться как

$$n_{B(H_2O)} = \sqrt{\frac{2(R_{xum} C_{xum} + R_{H_2O} C_{H_2O}) - 1}{1 - (R_{xum} C_{xum} + R_{H_2O} C_{H_2O})}}, \quad (2.4)$$

Для асимметричного волновода, граничное условие поддержания волноводного режима распространения излучения, можно оценить как [241]:

$$\Delta n = n_B - n_{II} > \frac{(2m+1)^2 \lambda^2}{32n_B t^2}, \quad (2.5)$$

где m – номер моды распространяющегося излучения, λ – длина волны, t – толщина волновода.

Сравнение величины показателя преломления для пленок и подложек (рисунок 2.13) показывает, что использование в качестве подложки фторида магния обеспечит выполнение условия (2.5) в максимально возможном диапазоне изменения уровня относительной влажности. При этом, в случае солевой формы цитрата хитозана, при значениях относительной влажности, близким к 90%, величина показателя преломления пленки становится ниже, чем у подложки. В этой связи, исследования особенностей взаимодействия лазерного излучения с хитозановыми волноводами в условиях изменения уровня относительной влажности окружающей среды в широком диапазоне значений проводились для солевой и нейтральной формы ацетата хитозана и нейтральной формы цитрата хитозана.

2.3 Исследование особенностей взаимодействия лазерного излучения с хитозановыми волноводами в условиях изменения уровня относительной влажности окружающей среды

Возможность структурных изменений в результате сорбции воды в пленках гидрофильных полимеров, получаемых испарением растворителя, была отмечена рядом авторов [242, 243]. Такие эффекты обратимы и были отмечены, в том числе, для пленок хитозана [153]. В нашем случае, оптические свойства плоского волновода, в первую очередь, определяются состоянием хитозановой пленки, и оптический отклик в виде изменения мощности выходящего излучения, по отношению к входящему, может быть связан одновременно с изменением эффективной оптической толщины пленки, ее показателя преломления и коэффициента поглощения вследствие изменения структуры пленки при сорбции воды [242].

Для проведения исследований была разработана экспериментальная установка, приведенная на рисунке 2.14. Источником излучения (1) служил гелий-неоновый лазер ($\lambda=632,8$ нм) со средней мощностью 11 мВт. Излучение от источника, проходя через поляризатор (2) разделялось светоделительным кубом (3) на опорный и измерительный пучок. После этого измерительный пучок при помощи фокусирующей линзы (4) вводился в волновод с призмным элементом связи, расположенный в герметичной камере объемом 700 см^3 . Для ввода излучения в волновод с призмным элементом связи использовалась сферическая линза с фокусным расстоянием $f=150$ мм.

Воздушный поток, создаваемый компрессором с возможностью регулировки скорости (9), барботировался через дистиллированную воду (7) или водный раствор серной кислоты различной концентрации (8). Скорость воздушного потока составляла порядка $0,25$ л/мин. Точное значение уровня относительной влажности определялось калиброванным гигрометром (Testo 635, Германия) (6) с чувствительностью $0,1\%$. В качестве фотоприемника (10) использовались измеритель мощности лазерного излучения Coherent LabMax

или профилометр Newport LBP. Для исследований динамических характеристик гигрометр и фотоприемник синхронизировались при помощи ЭВМ (11).

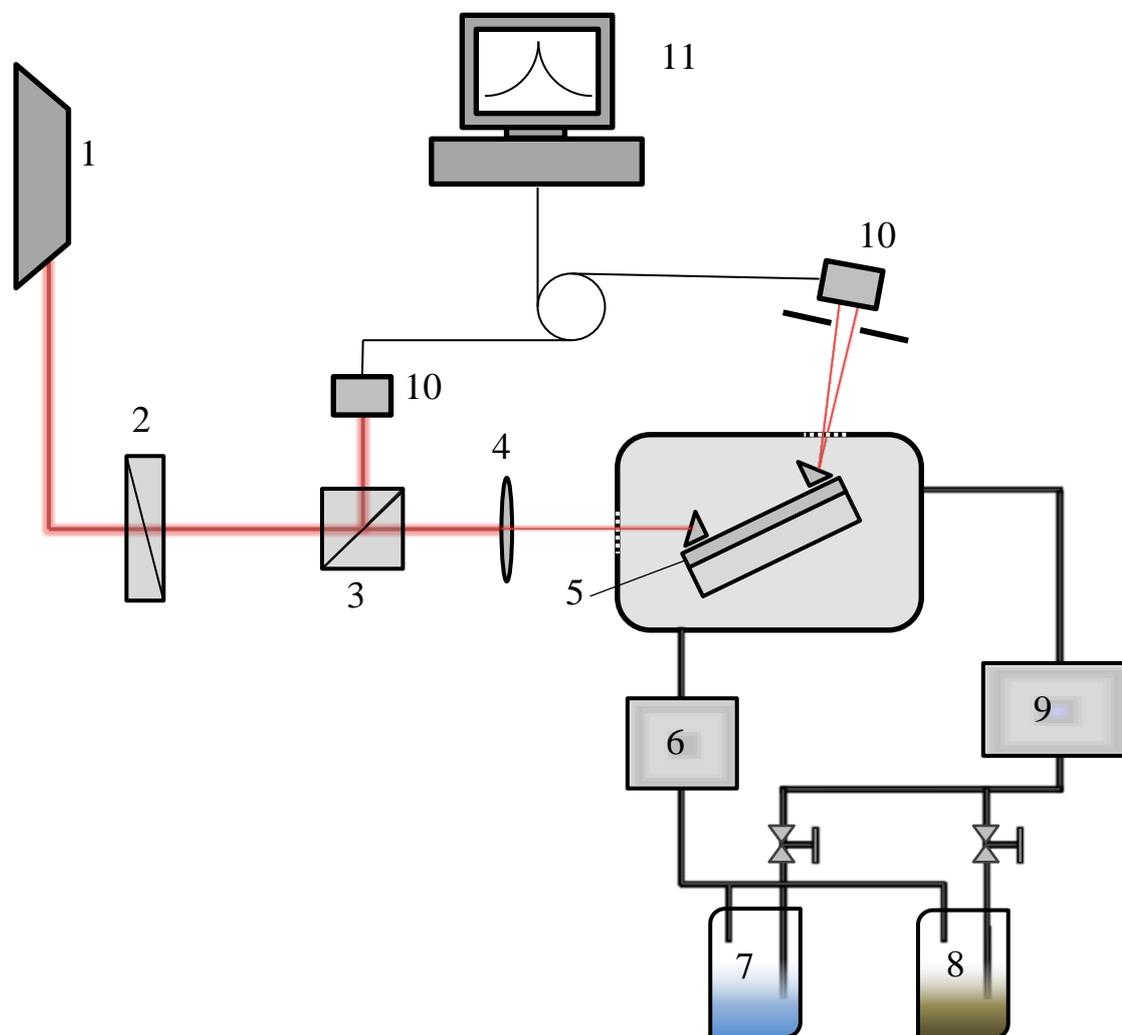


Рисунок 2.14. Схематическое изображение экспериментальной установки: 1 – источник излучения, 2 – поляризатор, 3 – светоделительный куб, 4 – фокусирующая линза, 5 – волноводная хитозановая пленка, 6 – поверочный гигрометр, 7 – дистиллированная вода, 8 – водный раствор серной кислоты различной концентрации, 9 – компрессор, 10 – фотоприемник, 11 – ЭВМ.

В ходе эксперимента регистрировалось изменение мощности прошедшего через волновод излучения как функции относительной влажности окружающей среды в диапазоне 15-90% с шагом 5%. Для установления системы в стационарное состояние, необходимое для точного определения величины оптического отклика повышение уровня относительной влажности осуществлялось с интервалом 15 минут. Полученные данные для всех исследованных форм хитозана приведены на рисунке 2.15. По оси ординат отложена приведенная мощность [91], описанная ранее (1.5).

Для всех форм хитозана, в исследуемом интервале относительной влажности наблюдается монотонное возрастание выходной мощности прошедшего через хитозановый волновод излучения при увеличении уровня относительной влажности. В данном случае можно выделить два превалирующих фактора, определяющих характер оптического отклика: уменьшение показателя преломления волноводного слоя и уменьшение коэффициента поглощения пленки при сорбции молекул воды, которые приводят к уменьшению оптических потерь при распространении лазерного излучения [215] через хитозановый волновод.

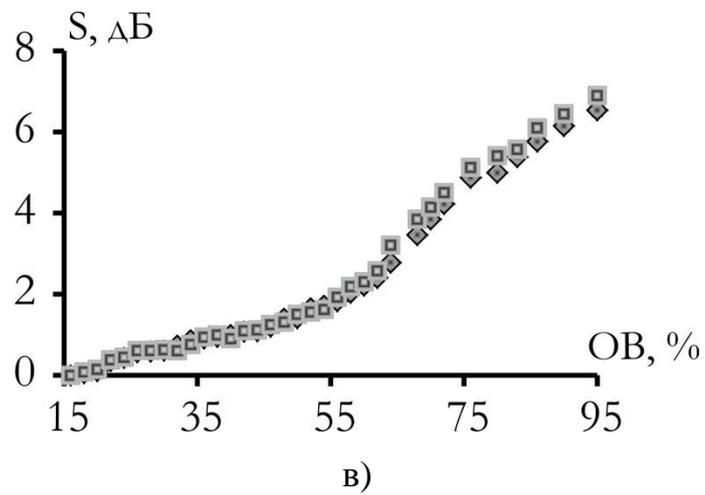
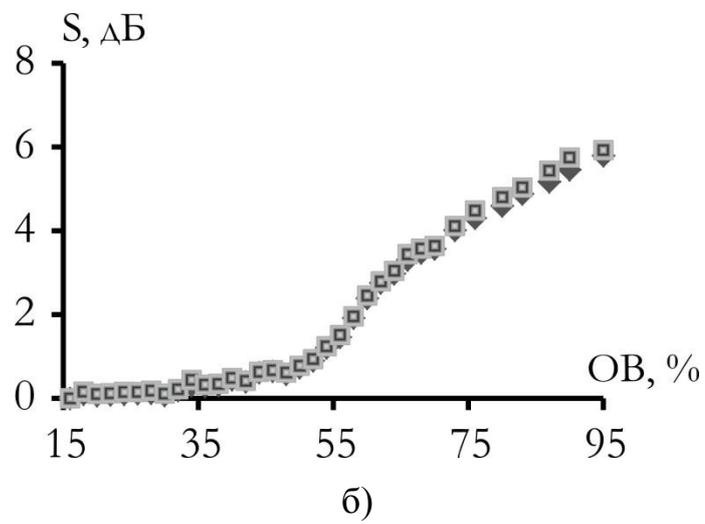
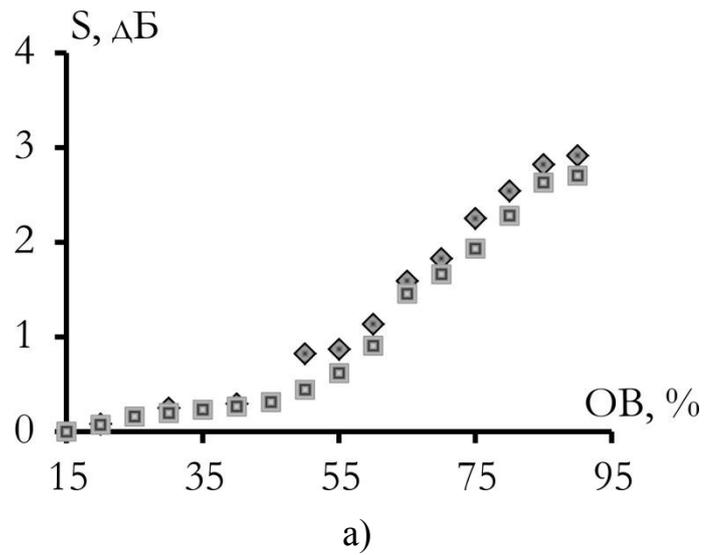


Рисунок 2.15. Пороговая чувствительность хитозановых волноводных пленок различных форм на изменение уровня относительной влажности: а) ацетат хитозана, б) нейтральная форма ацетата хитозана, в) нейтральная форма цитрата хитозана.

Полученные зависимости находятся в хорошем соответствии с результатами работы [162] посвященной исследованию сорбционных свойств пленок солевой формы ацетата хитозана, в которой указывается, что процесс сорбции воды хитозановой пленкой протекает в две стадии, зависящие от сорбционной активности хитозана. Процесс сорбции воды на первой стадии протекает согласно эмпирическим законам диффузии Фика [244], а дальнейшее повышение относительной влажности приводит к пластификации пленки сорбированной водой и значительному увеличению ее сорбционных свойств [162]. В нашем случае, это выражается в наличии двух участков на зависимостях выходной мощности прошедшего через хитозановый волновод излучения от уровня относительной влажности. При этом изменение угла наклона зависимости выходной мощности всех форм хитозана (рисунок 2.15) происходит при уровне относительной влажности в окрестности 45%.

Обратимость процессов сорбции/десорбции водяных паров хитозановыми пленками связана с тем, что множество водородных связей между молекулами хитозана приводит к его плохой растворимости в воде, поскольку связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и молекулами воды.

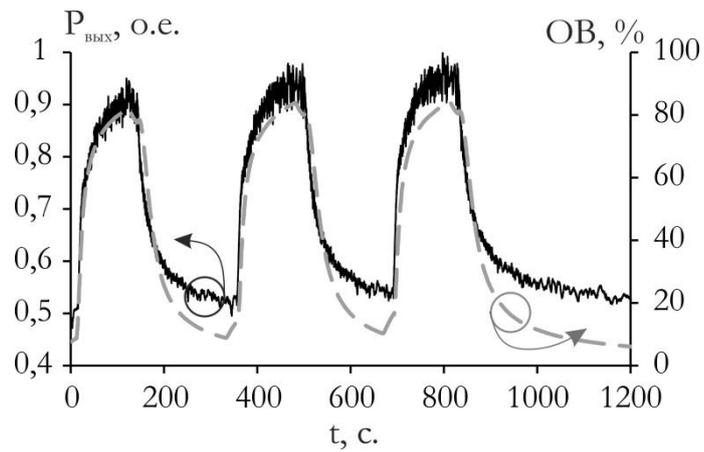
Для анализа гистерезиса мощности прошедшего излучения и оценки повторяемости результатов экспериментов при многократном повторе процесса сорбции/десорбции были изготовлены и исследованы по три образца волноводов из каждой исследованной формы хитозана в качестве сенсорного слоя. Результаты исследования приведены в таблице 2.1 [245]. Полученные результаты позволяют говорить о хороших потенциальных возможностях использования хитозановых волноводных пленок в качестве сенсора относительной влажности.

Таблица 2.1. Гистерезис выходной мощности прошедшего через хитозановый волновод излучения и оценка повторяемости результатов экспериментов при многократном повторе процесса сорбции/десорбции.

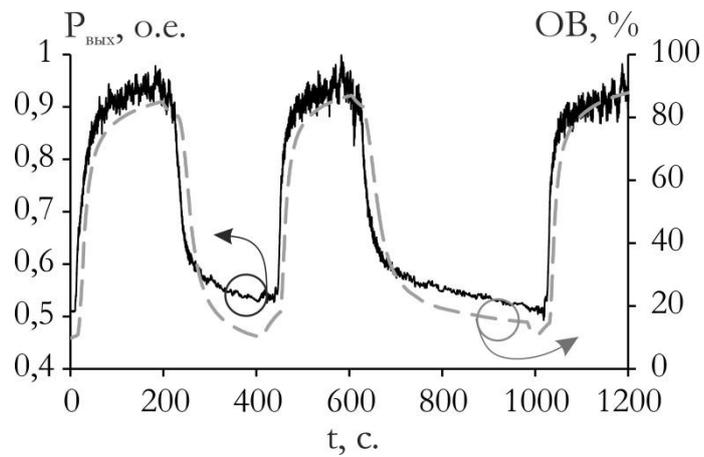
Форма хитозана	Диапазон относительной влажности, %	Максимальный гистерезис в цикле сорбция/десорбция, %	Разброс результатов при многократном повторе сорбция/десорбция, %
Нейтральный ацетат хитозана	20-45	3,1	2,8
	45-90	2,9	4,1
Нейтральный цитрат хитозана	20-55	2,35	3,1
	55-90	3,7	4,9
Ацетат хитозана	15-50	3,2	5,3
	50-90	6,2	6,2

Такие важные параметры сенсора как время отклика на изменение уровня относительной влажности и стабильность реакции при постоянном уровне влажности определяются его кинетическими характеристиками. Для их определения в наших экспериментах измеритель мощности и поверочный гигрометр синхронизировались с системой подачи влажного воздуха. Полученные для исследованных форм хитозана результаты представлены на рисунке 2.16. Погрешность измерений не превышает 5% [246].

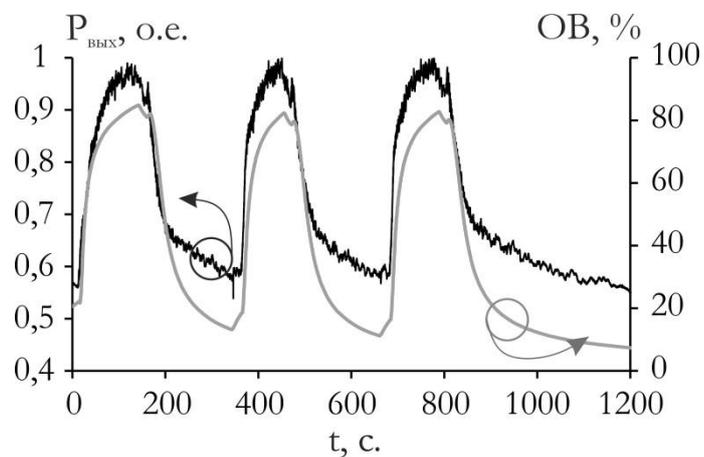
Полученные зависимости демонстрируют хорошую реакцию пленок всех форм хитозана на изменение относительной влажности окружающей среды. Время запаздывания реакции при сорбции для всех форм хитозана составляет менее секунды.



а)



б)



в)

Рисунок 2.16. Динамика сенсорного отклика хитозановых пленок различных форм на изменение уровня относительной влажности: а) солевая форма ацетата хитозана, б) нейтральная форма ацетата хитозана, в) нейтральная форма цитрата хитозана.

Наблюдаемые осцилляции выходной мощности в процессе повышения относительной влажности также связаны с малым временем реакции сенсора, поскольку при быстром повышении уровня относительной влажности нарушается термодинамическое равновесие между пленкой и окружающей средой. При стремлении к равновесному состоянию физических характеристик пленки (показатель преломления, толщина), оказывающих влияние на условия волноводного распространения излучения [245], наблюдаются колебания выходной мощности излучения. После наступления равновесного состояния существенные осцилляции выходной мощности не наблюдаются (рисунок 2.17), а погрешность измерений оказывается близкой к приведенной в таблице 2.1.

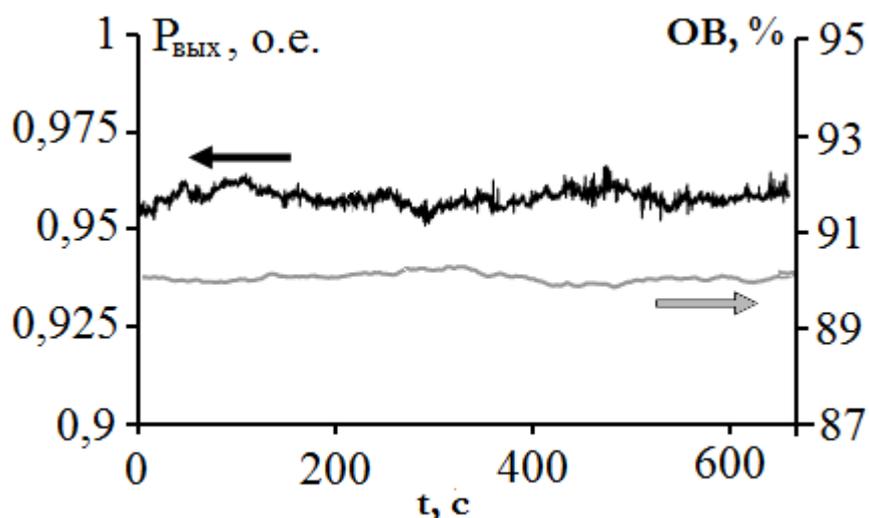


Рисунок 2.17. Оптический отклик нейтральной формы ацетата хитозана после наступления термодинамического равновесия.

Проведенные численные расчеты по методике, описанной в главе 1, (рисунок 2.18а) показали, что наибольшее соответствие изменения мощности проходящего излучения достигается при функции профиля показателя преломления волноводного слоя $n = \cosh^2 x$. Данная функция, в свою очередь, является обратной для функции, описывающей профиль показателя преломления волновода, полученного методом ионообменной диффузии. При проведении расчетов рассматриваемым методом оптический волновод

аппроксимируется 20 слоями, суммарной толщиной $t = 900$ нм, соответствующей толщине одномодовых волноводов, используемых в эксперименте. При расчетах полагается, что показатель преломления аппроксимирующих слоев изменяется по формуле $n = n f(x)$, где x – направление, перпендикулярное направлению распространения излучения, а n – показатель преломления верхнего слоя при данном уровне относительной влажности, определенный в разделе 2.2.

Результаты расчетов показали, что наибольшее соответствие изменения мощности проходящего излучения экспериментальным данным достигается при аппроксимации профиля показателя преломления волноводного слоя функцией $n = \cosh^2 x$.

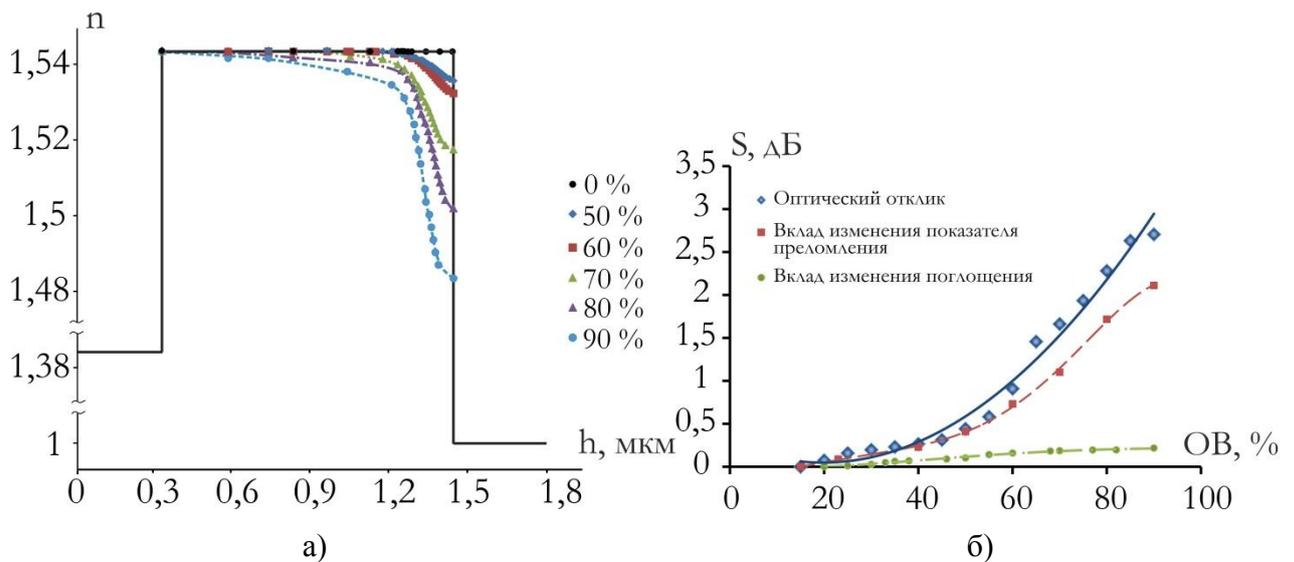


Рисунок 2.18. Результаты численных расчетов характеристик оптического отклика волноводной хитозановой пленки на изменение уровня относительной влажности: а) распределения профиля показателя преломления по толщине волноводного слоя при различных значениях относительной влажности, б) вклад расчетного изменения показателя преломления пленки и ее толщины в оптический отклик, полученный экспериментально.

Известно, что процесс сорбции воды хитозановой пленкой сопровождается увеличением ее толщины [163]. Полученные результаты

показывают, что увеличение толщины пленки за счет сорбции влаги прямо влияют на характер изменения ее показателя преломления и его распределение по толщине. При этом увеличение толщины пленки начинает наблюдаться с уровня относительной влажности выше 50%.

Как уже отмечалось, оптический отклик волноводной хитозановой пленки на изменение уровня относительной влажности определяется тремя факторами и в проведенных расчетах не учитывалось влияние сорбции молекул воды на коэффициент оптического поглощения. Кроме того, из формулы (2.8) следует, что изменение показателя преломления и толщины волноводного слоя приводит к изменению условий распространения лазерного излучения и может вызывать перераспределение энергии в резонансной m -линии TE_0 моды. Графики на рисунке 2.18б явно на это указывают. Для исследования данной зависимости в режиме реального времени с помощью профилометра наблюдался профиль m -линии исследуемого волновода.

Полученные результаты подтвердили наши предположения. На рисунке 2.19 приведена зависимость профиля резонансной m -линии хитозанового волновода от уровня относительной влажности. Градиент от синего к красному и, далее, к белому характеризует увеличение мощности излучения, приходящегося на соответствующий пиксель ПЗС-матрицы профилометра.

Повышение относительной влажности приводит к деформации модового спектра волновода в область пониженного коэффициента поглощения и показателя преломления. В диапазоне относительной влажности 15-50% перераспределения энергии практически не происходит, и оптический отклик формируется увеличением энергии TE_0 моды за счет преобладающего вклада просветления пленки. Дальнейшее увеличение относительной влажности выше 50% приводит к резкому изменению, как величины, так и распределения энергии по профилю m -спектра, что свидетельствует о включении всех трех взаимно влияющих факторов: просветления, показателя преломления и толщины волноводной хитозановой пленки [238].

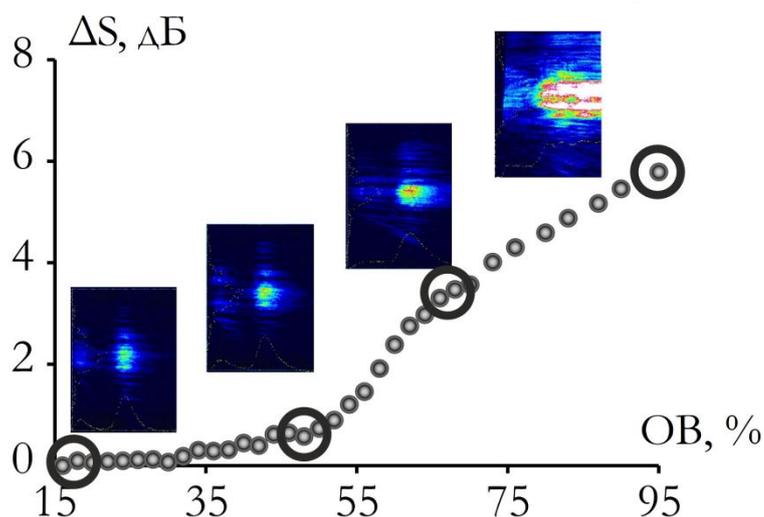


Рисунок 2.19. Зависимость приведенной выходной мощности хитозанового волновода от уровня относительной влажности. На вставках приведены изображения m -линии распространяющейся волноводной моды

Установлено [238], что в диапазоне относительной влажности 15-75% не происходит значительных изменений распределения энергии, оптический отклик формируется увеличением энергии TE_0 моды. Дальнейшее повышение относительной влажности приводит к увеличению сорбции молекул воды волноводной пленкой, что выражается в резком изменении величины и распределения энергии профиля m -спектра (белые области).

Важным параметром датчиков относительной влажности является зависимость их сенсорных характеристик от температуры. Эксперименты проводились для трех значений температуры: 20 °С, 25 °С и 30 °С. В ходе эксперимента для каждой фиксированной температуры окружающей среды регистрировалось изменение мощности прошедшего через волновод излучения как функции относительной влажности окружающей среды. Полученные данные для всех исследованных форм хитозана приведены на рисунке 2.20.

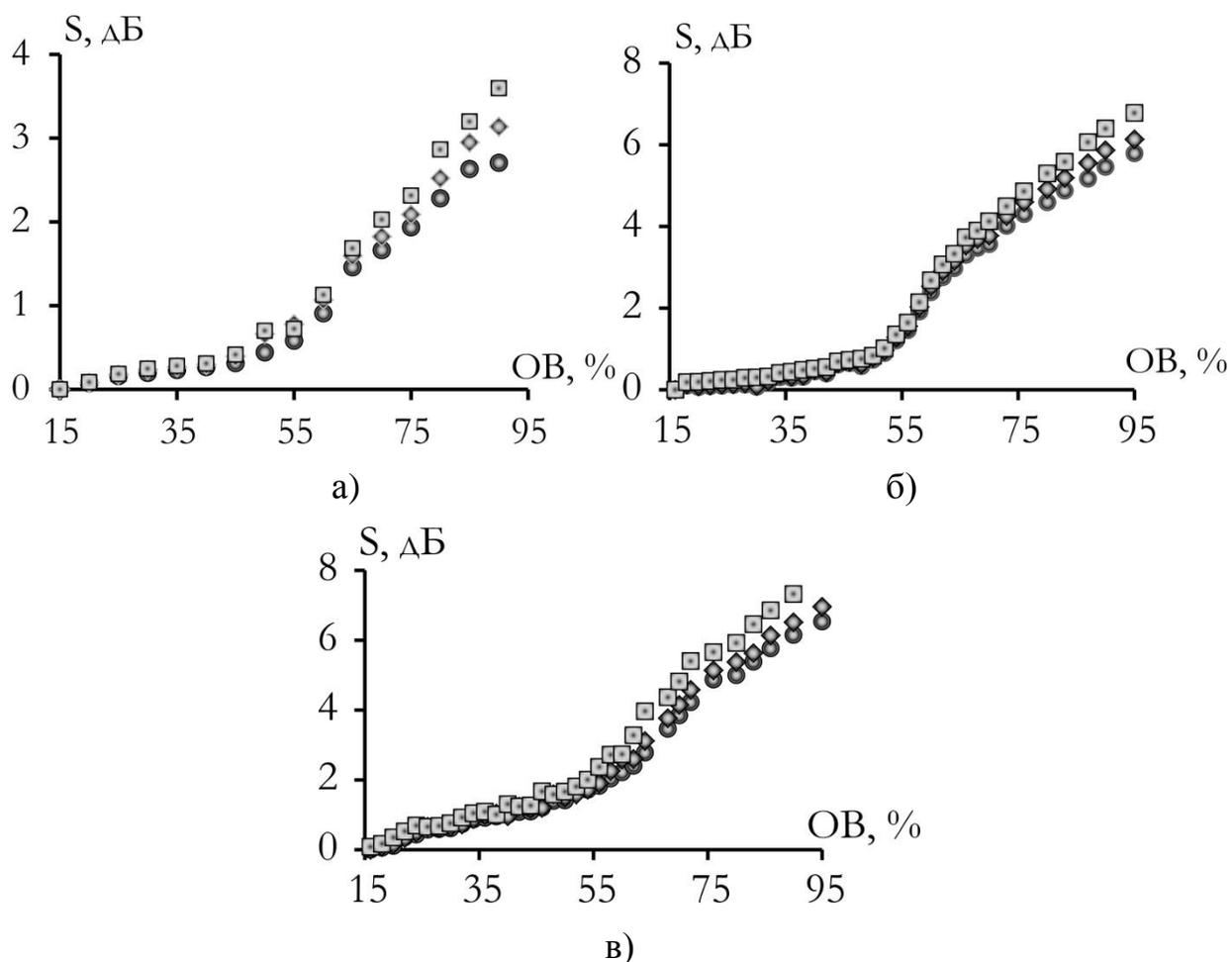


Рисунок 2.20. Температурная зависимость приведенной мощности прошедшего через хитозановый волновод на подложке из фторида магния излучения от уровня относительной влажности (маркер \circ - 20 °С, маркер \diamond - 25 °С, маркер \square - 30 °С): а) ацетат хитозана, б) нейтральная форма ацетата хитозана, в) нейтральная форма цитрата хитозана.

Существенного влияния исследованного диапазона температуры окружающей среды на оптический отклик (сорбционную активность пленок) всех форм пленок хитозана не обнаружено. Наблюдается небольшое просветление пленок, составляющее порядка 0,5% на градус Цельсия.

Отдельный интерес представляет случай, когда показатель преломления подложки близок к показателю преломления волноводной пленки. При этом, при достижении определенного уровня относительной влажности происходит нарушение соотношения $n_f > n_s$, n_c (где n_f – показатель преломления волноводного слоя, n_s и n_c – показатели преломления подложки и окружающей

среды соответственно), являющееся необходимым условием реализации эффекта полного внутреннего отражения. В случае использования в качестве подложки натрий-силикатного стекла ($n_s=1.523$), такое значение относительной влажности для ацетата хитозана составляет порядка 60% и 40% для цитрата хитозана (рисунок 2.13).

Нарушение волноводного режима распространения излучения в волноводной структуре приводит к резкому падению интенсивности выходного излучения, что позволяет использовать данную систему для создания сигнального сенсора относительной влажности [238, 240, 245]. Сенсорные системы такого типа направлены на регистрацию достижения определяемой величины заданного значения. Система хитозановая пленка / натрий-силикатное стекло представляется достаточно перспективной для реализации таких сенсоров.

На рисунке 2.21 приведены зависимости оптического отклика при сорбции и десорбции молекул воды хитозановой пленкой, нанесенной на подложку из натрий-силикатного стекла.

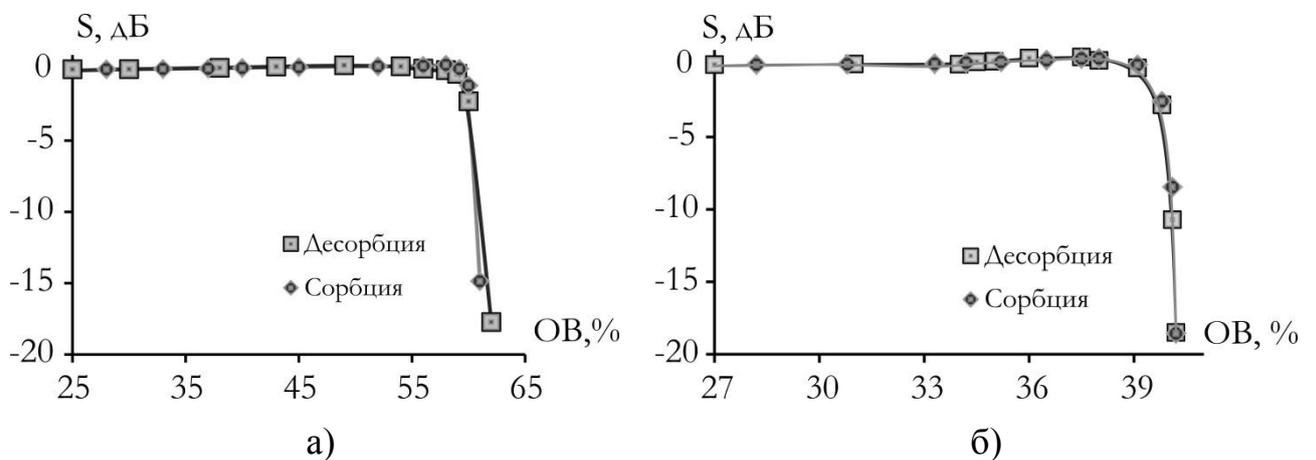


Рисунок 2.21. Зависимость выходной мощности прошедшего излучения через хитозановый волновод на подложке из натрий-силикатного стекла от уровня относительной влажности (1 – сорбция, 2 – десорбция): а) Ацетат хитозана, б) Цитрат хитозана.

В процессе сорбции (график 1) наблюдается небольшое увеличение выходной мощности при повышении относительной влажности до порогового

значения (60% для ацетата хитозана и 40% для цитрата хитозана) при котором оптический сигнал пропадает, что хорошо согласуется с приведенными выше данными. Данный эффект обратим и характерен для обоих типов волноводного слоя. Максимальные отклонения в значениях сорбции и десорбции приходятся на пороговую область относительной влажности и не превышают 10%. Достигнутое соотношение сигнал/шум составляет порядка 18 дБ.

Варьировать порог срабатывания сенсора можно использованием подложки с другим показателем преломления и/или изменением показателя преломления волноводной пленки (например, допированием наночастицами [247]) а также длиной волны возбуждающего волновод излучения (рисунок 2.13).

На рисунке 2.22 приведены полученные кинетические характеристики в диапазоне относительной влажности среды 20%-65% для ацетата хитозана и 20%-45% для цитрата хитозана [245]. В случае ацетата хитозана время срабатывания оптического сенсора составляет порядка 2 секунд для сорбции и 5 секунд для десорбции. Для цитрата хитозана времена десорбции значительно выше и достигают 30 секунд. В качестве свидетельства о переходе системы в стационарное состояние служило прекращение изменения значения выходной мощности.

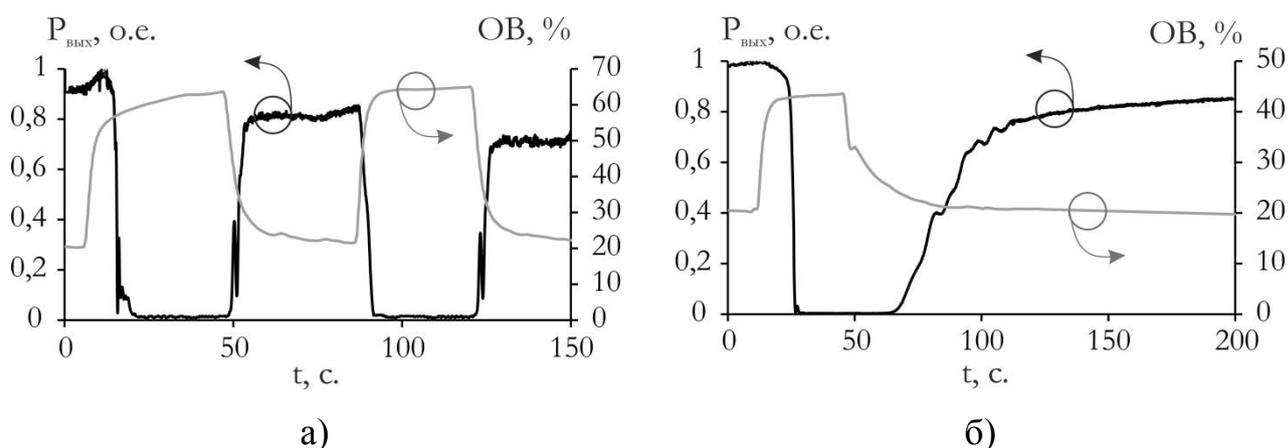


Рисунок 2.22. Кинетические характеристики пленок солевой формы хитозана по отношению к уровню относительной влажности: а) ацетат хитозана, б) цитрат хитозана.

Результаты сравнения сенсорных характеристик исследованных волноводных пленок как интегрально-оптических сенсоров (ИО), пороговых сенсоров (ПС) и сенсоров на основе кварцевых волноводов (ВО) с чувствительным слоем [91], приведены в таблице 2.2 и демонстрируют существенно более высокую чувствительность предложенного в данной работе способа организации сенсорной системы [245, 248, 249].

Таблица 2.2. Сравнительные характеристики различных типов сенсоров.

Тип сенсора / покрытия	Диапазон ОВ, %	Чувствительность, дБ/%RH	Время срабатывания сорбция (десорбция), сек
ВО. Ацетат хитозана [91].	17-95	0,001	2(2)
ВО. Агар-агар [91].	40-95	0,001	3(3)
ИО. Нейтральный ацетат хитозана [245]	20-45	0,0047	<1(1)
	45-90	0,03	
ИО. Нейтральный цитрат хитозана [245]	20-55	0,0151	2(1)
	55-90	0,0325	
ИО. Ацетат хитозана [245]	15-50	0,018	<1(1)
	50-90	0,057	
ПС. Ацетат хитозана [245].	58-62	4,5	2(2)
ПС. Цитрат хитозана [245].	39-41	9	2(2)

Таким образом, исследованные интегрально-оптические сенсоры относительной влажности окружающей среды на основе волноводных пленок солевых и нейтральных форм хитозана имеют хорошую чувствительность и малое время срабатывания, что делает их перспективным материалом для создания устройств определения относительной влажности окружающей среды.

2.4 Выводы к главе 2.

Таким образом, вторая глава диссертации содержит впервые полученные результаты количественной и качественной оценки особенностей взаимодействия непрерывного лазерного излучения с хитозановыми пленками оптических характеристик волноводных хитозановых пленок различных ионных форм, в условиях изменения уровня относительной влажности окружающей среды. На основании полученных экспериментальных результатов проведена оценка возможности использования данных структур для создания оптических сенсоров относительной влажности.

Установлено, что при сорбции молекул воды происходит уменьшение показателя преломления 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 $\Delta n_{Ц}=0.145$ для цитрата хитозана.

Доказано, что волноводные пленки солевых и нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана могут использоваться для создания сенсоров относительной влажности без формирования дополнительного чувствительного слоя.

Установлено, что пленки солевых форм ацетата хитозана могут быть использованы для определения относительной влажности в диапазоне 15-90% с чувствительностью $0,018\pm 0,002$ дБ на один процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд.

Установлено, что пленки нейтральных форм ацетата и цитрата хитозана могут использоваться для определения относительной влажности в диапазоне 20-90% с чувствительностью 0,0047-0,0325 дБ на процент относительной влажности и временем срабатывания не более 2-х секунд.

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.

Результаты, представленные в данной главе опубликованы в следующих печатных изданиях [235, 236, 238-240, 245-249].

Глава 3. Лазерно-индуцированные фотодинамические эффекты в объемных нанокompозитных системах, образованных квантовыми точками сульфида кадмия в силикатной матрице

Одной из особенностей биомиметического подхода к синтезу оптических материалов является возможность получения не только тонких волноводных пленок, но и объемных материалов, используя, например, методы золь-гель химии. Указанный подход позволяет не только получать оптически прозрачные материалы, но и модифицировать их оптические характеристики под конкретные типы задач. С точки зрения оптической сенсорики применение таких материалов затруднительно ввиду большого времени диффузии молекул аналита. Однако данные материалы подходят для создания устройств управления лазерным излучением, перспективность которых была рассмотрена во введении.

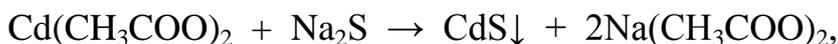
В качестве примера принципиальной возможности использования объемных биомиметических материалов для создания устройств управления лазерным излучением, в данном разделе представлены результаты исследования взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитным материалом, образованном квантовыми точками сульфида кадмия, внедренными в силикатную золь-гель матрицу.

3.1 Формирование силикатного нанокompозита и влияние лазерного излучения на его оптические характеристики

За основу синтеза квантовых точек (КТ) сульфида кадмия был взят метод, предложенный в работе [250]. Он был модифицирован детальной проработкой условий проведения. Общая схема синтеза выглядит следующим образом. Вначале, при интенсивном перемешивании, смешиваются исходные растворы ацетата кадмия и меркаптоянтарной кислоты (МЯК). Через 5 – 10 минут рН реакционной смеси смещается до значения, равного 10, добавлением гидроксида натрия. Приготовленный раствор при интенсивном перемешивании вливается в раствор сульфида натрия. Полученная смесь перемешивается в

течении 24 часов, в результате чего происходит переход CdS из аморфного состояния в кристаллическое. Наличие КТ выявляется наличием люминесценции при освещении взвеси ультрафиолетовой лампой.

Формирование КТ происходит в результате обменной реакции:



которая протекает практически мгновенно после смешения растворов. При этом образуется нерастворимое соединение CdS. Его концентрация в значительной степени превосходит произведение растворимости, что приводит к пересыщению, обуславливающее нуклеацию сульфида кадмия в виде кластеров. МЯК, присутствующая в реакционной смеси, адсорбируется на их поверхности. Структура формирующегося кластера схематично показана на рисунке 3.1а. Связывание меркаптоянтарной кислоты с поверхностью кластера происходит по тиольной группе, а обе карбоксильные группы оказываются ориентированными в сторону водного раствора. Молекулы МЯК образуют оболочку, которая создает стерический барьер, препятствующий флокуляции и выпадению кластеров в осадок. Этому препятствует также электростатическое отталкивание, обусловленное зарядом карбоксильных групп при диссоциации в щелочной области. Соотношение между тремя компонентами реакционной смеси – Cd^{2+} , S^{2-} и МЯК - определяет размер формирующихся кластеров и, соответственно, КТ, что позволяет регулировать их спектральные характеристики.

Варьирование концентраций и соотношения компонентов реакционной смеси приводит к изменению люминесценции раствора, что указывает на формирование наночастиц разного размера. В качестве иллюстрации служит рисунок 3б, на котором приведена фотография образцов с эмиссией от голубой до желтой. Получено оптимальное соотношение концентраций, при которых достигается стабильность спектральных характеристик на протяжении длительного времени, что является одной из основных задач при отработке методики синтеза КТ.

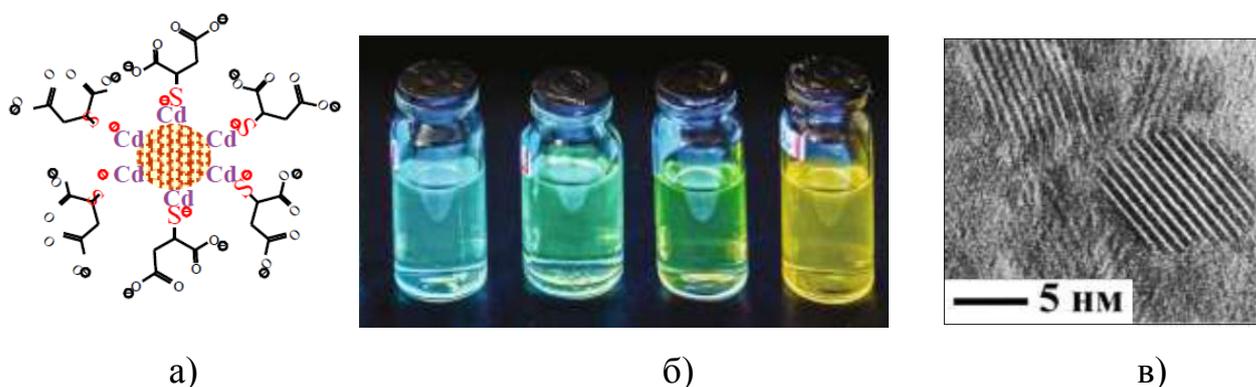


Рисунок 3.1. а - схематичное изображение КТ, стабилизированной МЯК. б - фотография образцов КТ, синтезированных с разным соотношением реагентов в реакционной смеси. в - микрофотография КТ, сделанная с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM-2010 (JEOL).

Наличие люминесценции у CdS указывает на кристаллическое состояние наночастиц, так как только в этом случае могут проявляться квантовые эффекты. Кристалличность была подтверждена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Изображение синтезированных КТ можно видеть на рисунке 3.1в, на котором хорошо различима кристаллическая решетка [202].

Внедрение КТ в силикатную матрицу проводилось с помощью прекурсора тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТНЭОС) синтезированного по методике, описанной в [205]. Нуклеация ТГЭОС на органических соединениях проходит на функциональных группах, способных образовывать водородные связи, которые обуславливают катализ реакций гидролиза и последующих реакций конденсации [205, 251]. В этом случае КТ, покрытые карбоксильными группами, выступают в роли реакционных центров, на которых происходит осаждение силиката.

Для создания нанокомпозита использовались массовые концентрации квантовых точек 0,01%, 0,05%, 0,1% и 0,3 % масс. Стоит отметить, что концентрация 0,3% масс. является максимальной при которой сохраняется оптическая прозрачность образцов и дальнейшее ее повышение приводит к

возникновению опалесценции. Концентрация прекурсора во всех случаях составляла 50% масс. Полученный таким образом нанокомпозит был исследован на предмет влияния лазерного излучения на его оптические характеристики.

Для НКТ 0.3%масс. было установлено, что при его экспозиции УФ излучением с длиной волны менее 470 нм (в полосе поглощения НКТ) наблюдается увеличение коэффициента поглощения экспонированной зоны (ЭЗ) в спектральном диапазоне 300-700 нм. При этом эффект изменения оптических характеристик наблюдался в НКТ при дозах экспозиции от нуля (график в виде штриховой линии на рисунке 1) до 150 Дж/см^2 (график в виде штрихпунктирной линии с двумя точками на рисунке 3.2а), выше которой наступает режим насыщения и дальнейших изменений не происходит. При воздействии на НКТ лазерного излучения с длиной волны выше 470 нм эффекта модификации оптических характеристик не было обнаружено вплоть до экспозиции с дозой 500 Дж/см^2 . Характерной особенностью исследуемого НКТ является стремление величины коэффициента поглощения ЭЗ к первоначальному уровню после прекращения модифицирующего воздействия на образец. На рисунке 3.2а (график в виде штрихпунктирной линии) представлена зависимость коэффициента поглощения ЭЗ спустя 12 часов после прекращения модифицирующего воздействия. При этом, после первого экспонирования, величина коэффициента поглощения ЭЗ через некоторое время восстанавливается на более высоком уровне, чем исходная для неэкспонированного материала (график в виде штриховой линии на рисунке 1а), и является базовой в последующих циклах экспонирования [252].

Еще одним проявлением реакции НКТ на воздействие лазерного излучения с $\lambda=405,9 \text{ нм}$ явилось изменение спектра люминесценции ЭЗ при последовательном экспонировании с дозой от 0 до 150 Дж/см^2 . На каждом шаге первичного экспонирования наблюдается необратимый сдвиг максимума люминесценции в красную область спектра при одновременном существенном уменьшении её интенсивности (графики на рисунке 3.2б).

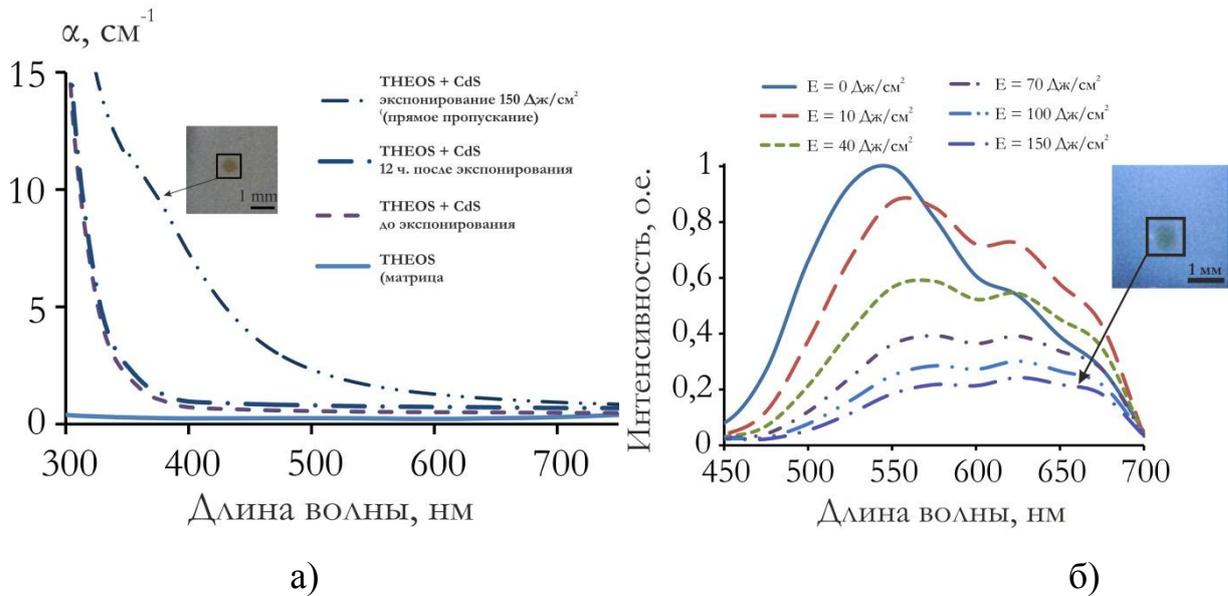


Рисунок 3.2. Реакция НКТ концентрации КТ 0.3% масс. на воздействие излучения с $\lambda=405,9$ нм: а) спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения, б) спектры люминесценции ЭЗ после экспозиции с дозой от 0 до 150 Дж/см² (На вставках приведены фотографии визуально наблюдаемых в УФ свете областей модифицированного НКТ).

Следствием первичного экспонирования является возникновение наблюдаемой визуально при освещении УФ лампой темной области модифицированного материала, фотографии которой представлены на вставках рисунка 3.2. Наличие смещения максимума спектра люминесценции в длинноволновую область свидетельствует об увеличении размеров излучающих центров [204].

Экспонирование УФ излучением чистой силикатной матрицы дозой до 500 Дж/см² не приводит к видимым изменениям величины ее коэффициента оптического поглощения (график в виде сплошной линии на рисунке 3.2а). Это указывает на определяющее влияние на данный эффект именно наличие квантовых точек в нанокompозите, а степень выраженности эффекта определяется концентрацией квантовых точек. Так, в качестве примера на рисунке 3.3 приведены зависимости коэффициента поглощения и интенсивности люминесценции нанокompозита с концентрацией квантовых

точек 0,1 %масс. Можно видеть, что представленные зависимости похожи на аналогичные для нанокompозита с концентрацией квантовых точек 0,3 %масс., однако несколько меньше по амплитуде.

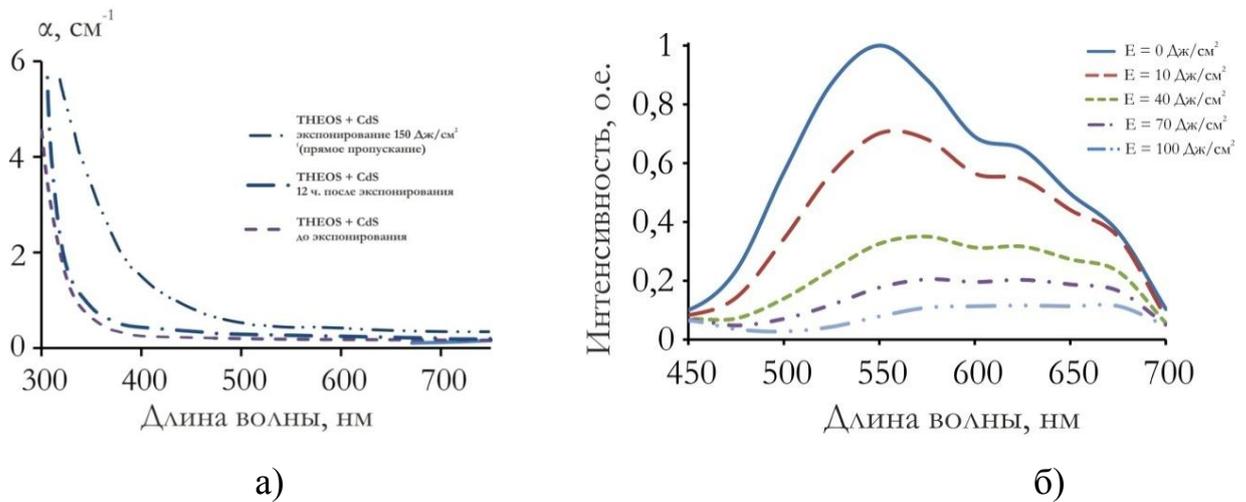


Рисунок 3.3. Реакция НКТ концентрации КТ 0.1%масс. на воздействие излучения с $\lambda=405,9$ нм: а) спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения, б) спектры люминесценции ЭЗ после экспозиции с дозой от 0 до 150 Дж/см²

Как видно из вышеизложенного, одной из физических характеристик исследуемого НКТ является наличие динамического фотоиндуцированного оптического поглощения, зависящего от дозы экспозиции УФ излучения. Другой физической характеристикой, оказывающей влияние на характер оптического отклика НКТ, является оптическое рассеяние. Для оценки вклада оптического рассеяния было произведено сравнение спектральных характеристик ЭЗ после воздействия излучения с $\lambda=405,9$ нм, полученных в режиме прямого пропускания спектрофотометра и с использованием интегрирующей сферы (рисунок 3.4).

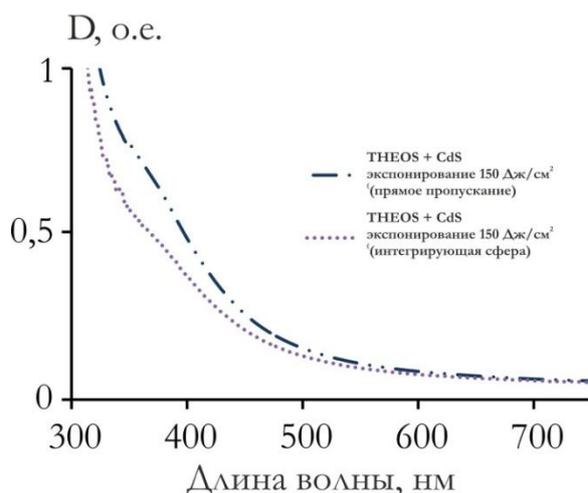


Рисунок 3.4. Спектральные характеристики ЭЗ НКТ концентрации КТ 0.3% масс., полученные в режиме прямого пропускания и с использованием интегрирующей сферы спектрофотометра после воздействия излучения с $\lambda=405,9$ нм.

Видно, что оптическая плотность образцов при использовании интегрирующей сферы несколько меньше, что свидетельствует о наличии рассеяния, однако его вклад существенно меньше, чем поглощения, особенно для длин волн выше 500 нм, где им можно пренебречь.

3.2 Исследование динамики лазерно-индуцированных эффектов в силикатном нанокompозите

Для исследования фотодинамических эффектов применялся метод модифицирующего и считывающего излучения (pump & probe), экспериментальная установка для реализации которого приведена на рисунке 3.5. В качестве активной среды использовалась предварительно модифицированная область НКТ (ЭЗ), которая облучалась модифицирующим УФ излучением с $\lambda=405$ нм и коллинеарным ему считывающим излучением с $\lambda=633$ нм.

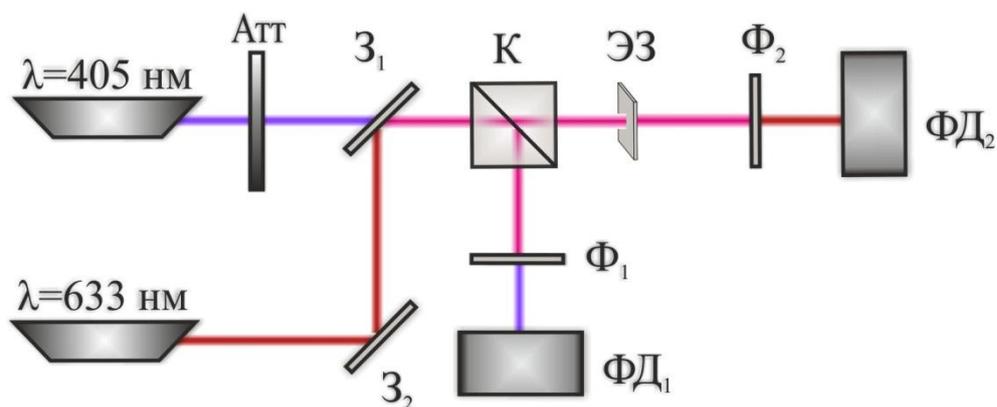
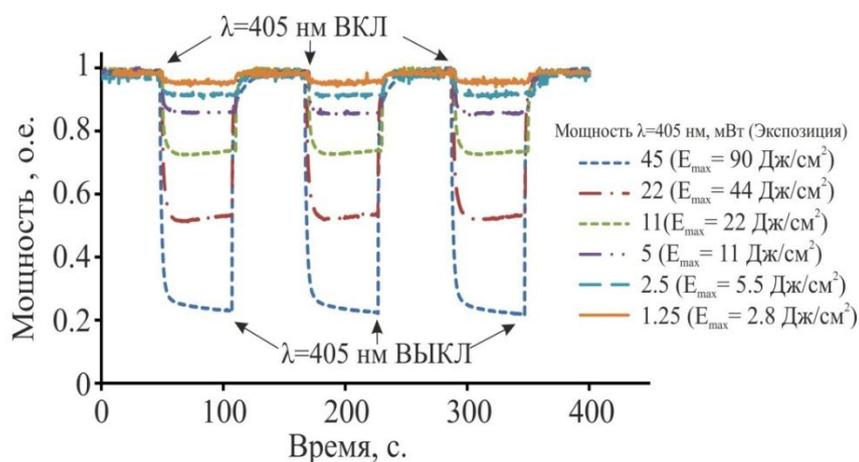


Рисунок 3.5. Схема экспериментальной установки для реализации метода *pump and probe* в образцах НКТ.

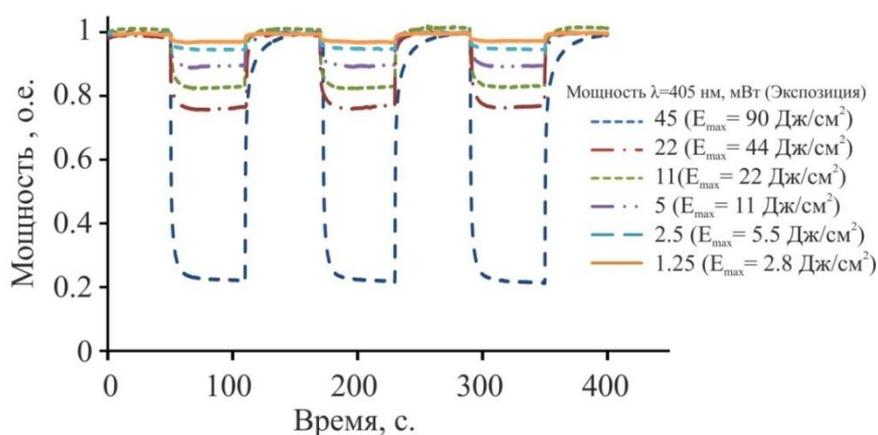
Как уже отмечалось выше, излучение с длиной волны $\lambda = 633$ нм не оказывает влияния на оптические характеристики НКТ. Интенсивность считывающего луча была выбрана равной $100 \text{ мкВт/см}^2\text{с}$ целью уменьшения его возможного теплового влияния. Мощность модифицирующего луча регулировалась аттенуатором (Att), что позволило точно подбирать дозу экспозиции. Синхронизация фотодетекторов PD₁ и PD₂ позволила связать отклик считывающей подсистемы с моментом включения модифицирующего лазера.

При включении модифицирующего луча наблюдается падение уровня выходной мощности считывающей подсистемы, что свидетельствует об увеличении фотоиндуцированного коэффициента поглощения (рисунок 3.6а). При этом наблюдается его выраженная зависимость от мощности модифицирующего излучения и концентрации КТ. На рисунке 4б представлены результаты для НКТ с концентрацией КТ 0,1% масс.

В данном эксперименте с момента включения модифицирующего лазера, время, при котором уровень считывающего сигнала достигает 90% своего минимального значения, не превысило 5 секунд. При выключении модифицирующего лазера, величина времени восстановления системы несколько больше и достигает 15 секунд. При этом мощность модифицирующего излучения и концентрация КТ мало влияют на динамические характеристики системы [253].



а)



б)

Рисунок 3.6. Зависимость изменения мощности излучения $\lambda=633$ нм, прошедшего через НКТ, от уровня мощности модифицирующего луча $\lambda=405,9$ нм: а) концентрация КТ 0,3% масс. б) концентрация КТ 0,1% масс.

На рисунке 3.7а приведены полученные зависимости величины оптического отклика ЭЗ НКТ от концентрации квантовых точек и дозы экспозиции. Для представления зависимости в области малых концентраций на рисунке 3.7б эти результаты представлены в логарифмическом масштабе.

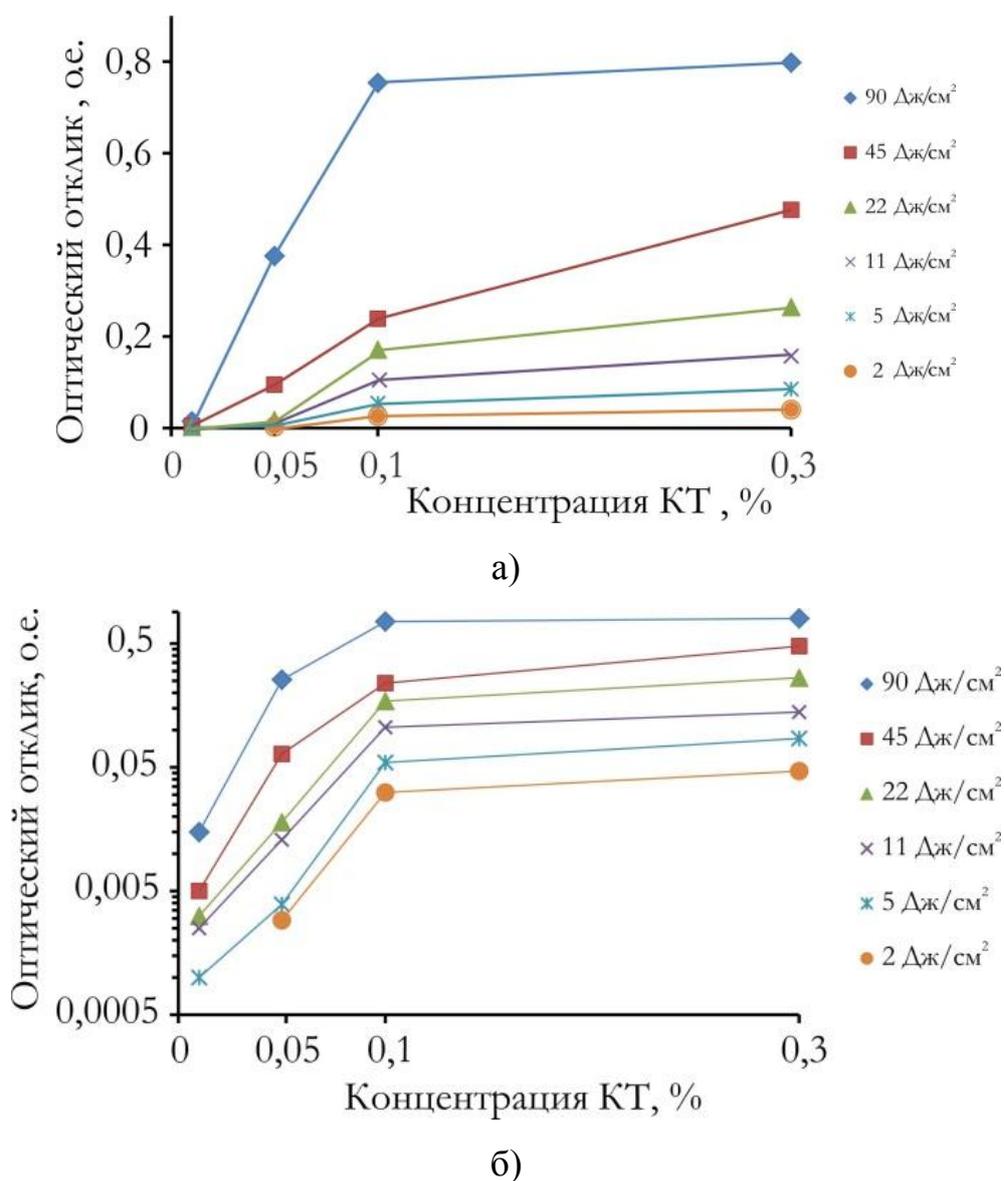


Рисунок 3.7. Зависимость величины оптического отклика ЭЗ НКТ от концентрации КТ и дозы экспозиции: а) линейная шкала, б) логарифмическая шкала.

Полученные результаты еще раз подтверждают, что для концентрации КТ 0,3% масс. наблюдаемые эффекты наиболее выражены, поэтому большая часть дальнейших исследований проводилась для данной концентрации.

Зависимость величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения от дозы экспозиции и концентрации КТ представлена на рисунке 3.8. Максимально достигнутая в наших экспериментах величина фотоиндуцированного коэффициента поглощения α , рассчитанная по закону Бугера, составляет $\alpha \approx 13.8629 \text{ см}^{-1}$, при дозе экспозиции $E = 90 \text{ Дж/см}^2$.

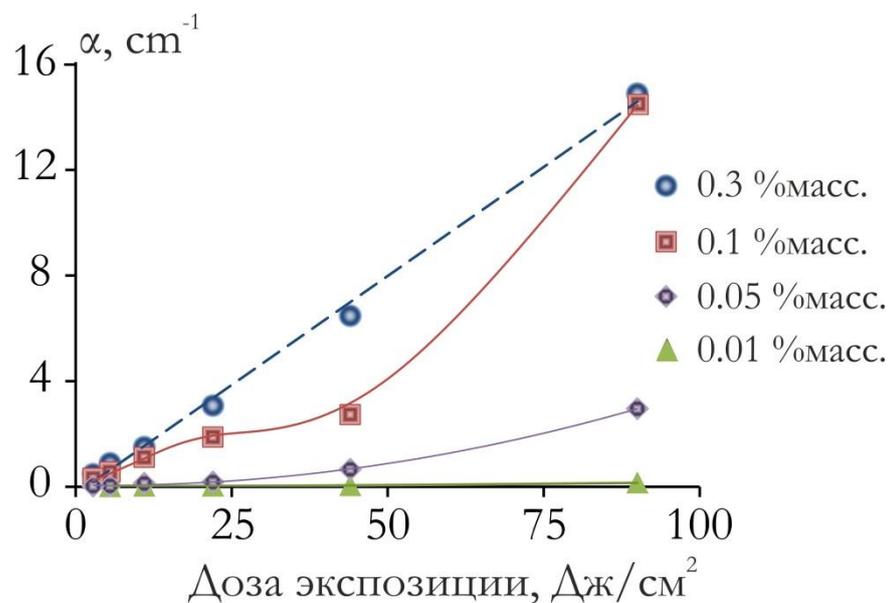


Рисунок 3.8. Зависимость величины фотоиндуцированного коэффициента поглощения от дозы экспозиции и концентрации КТ.

Еще одним эффектом, обнаруженным у исследуемого НКТ, явилась зависимость величины оптического отклика ЭЗ (мощности излучения $\lambda=633$ нм, прошедшего через НКТ) от поляризации модифицирующего луча, для концентрации КТ 0,3%масс. представленная на рисунке 3.9. Наблюдается плавное возрастание мощности прошедшего через НКТ излучения при изменении угла поляризации модифицирующего луча от 0 до 50 градусов (практически двукратное при 50 градусах) и плавное убывание при изменении от 50 до 90 градусов.

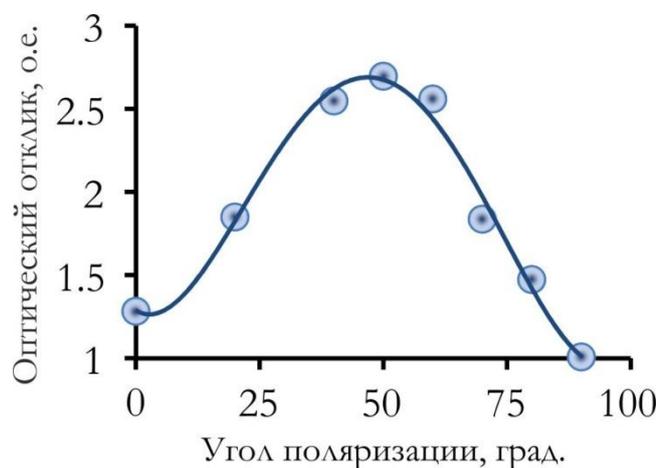


Рисунок 3.9. Зависимость величины оптического отклика ЭЗ от поляризации модифицирующего луча для концентрации КТ 0,3%масс.

В работе [254] описывается органо-неорганический гибридный нанокompозит, состоящий из полимерной зарядопереносящей матрицы с внедренными наночастицами CdS, выступающими в качестве сенсibilизатора, обладающего фоторефрактивным эффектом. Поэтому нами была исследована возможность фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ЭЗ исследуемого НКТ для концентрации КТ 0,3%масс. Для этого образец НКТ помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Модифицирующий и считывающий лучи, как и в предыдущих экспериментах, направлялись коллинеарно, что позволило определять фотоиндуцированный набег фазы в ЭЗ исследуемого образца. Известно [255], что распределение интенсивности в интерференционной картине определяется как $I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$, где I_1 и I_2 интенсивности интерферирующих лучей, δ – сдвиг фаз определяемый как $\delta = \frac{2\pi \cdot \Delta}{\lambda}$, где $\Delta = l(n_1 - n_2)$ – разность хода оптических лучей между измерительным и опорным плечами интерферометра. В нашем случае сдвиг фазы на величину π соответствует изменению показателя преломления образца на величину $\Delta n \approx 3 \cdot 10^{-4}$.

На рисунке 3.10 представлены результаты экспериментов, показывающие, что при облучении образца модифицирующим лучом $\lambda = 405,9$ нм набег фазы начинает происходить при экспозиции порядка 0,1 Дж/см² и составляет $\delta \approx 5\pi$, что соответствует изменению показателя преломления на $\Delta n \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$. В то время начало изменения коэффициента поглощения происходит при экспозиции порядка 6 Дж/см².

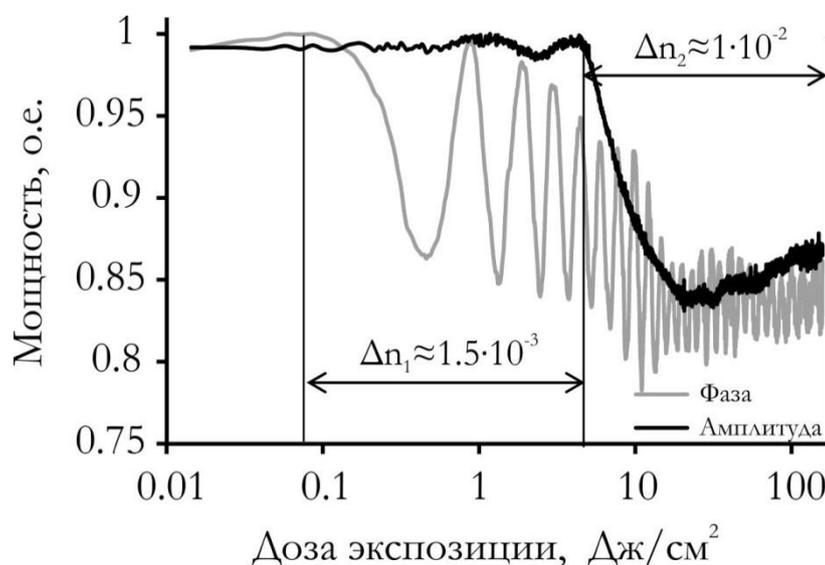


Рисунок 3.10. Зависимость фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ЭЗ НКТ концентрации КТ 0.3% масс. от дозы экспозиции на фоне изменения выходной мощности считывающей системы (шкала абсцисс приведена в логарифмическом масштабе).

Это позволяет предположить, что первоначальный набег фазы, соответствующий изменению показателя преломления на $\Delta n_1 \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$, вызван изменением размеров КТ вследствие их агломерации. На дальнейший набег фазы, соответственно, изменение показателя преломления на величину $\Delta n_2 \approx 1 \cdot 10^{-2}$, основное влияние оказывает нагрев образца вследствие увеличения его коэффициента поглощения. Режим насыщения наступает при дозе экспозиции порядка 150 Дж/см².

При этом необходимо отметить, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления ЭЗ НКТ также является обратимым и при прекращении облучения его значение возвращается на первоначальный уровень. На рисунке 3.11 представлены результаты исследования динамики фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ЭЗ НКТ концентрации КТ 0.3% масс. на фоне изменения выходной мощности считывающей системы. Мощность модифицирующего лазера составляла 45 мВт. В этом случае величина набег фазы составила $\delta = 18\pi$, что соответствует изменению показателя преломления на $\Delta n \approx 5,4 \cdot 10^{-3}$.

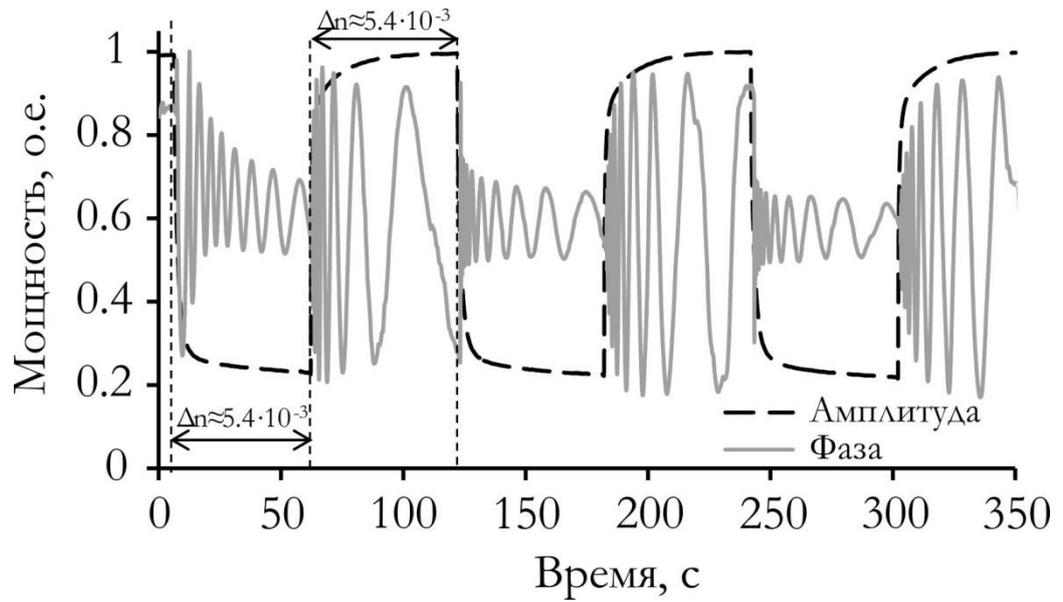


Рисунок 3.11. Динамика фотоиндуцированного изменения показателя преломления в ЭЗ НКТ концентрации КТ 0.3% масс. на фоне изменения выходной мощности считывающей системы.

3.3 Исследование механизмов возникновения лазерно-индуцированной модификации оптических характеристик силикатного нанокompозита

Для более полного представления о процессах, происходящих при взаимодействии модифицирующего излучения с силикатным нанокompозитом, были использованы данные о структурных параметрах НКТ, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на дифрактометре «HECUS» (Австрия). Экспериментальные кривые рассеяния были получены на длине волны $\lambda=0.1542$ нм в интервале волновых векторов $0.07 < s < 6.0$ нм⁻¹ ($s=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ –угол рассеяния). Полученные экспериментальные данные МУРР нормировались на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводилась поправка на коллимационные искажения в соответствии со стандартной процедурой [256]. Первичная обработка полученных экспериментальных данных МУРР проводилась с помощью программы PRIMUS [257]. Для анализа распределений по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах использовалась диалоговая программа GNOM [258]. Определение максимальных размеров рассеивающих объектов и восстановление пространственной структуры нанокompозита проводились с помощью компьютерной программы DAMMIN [259].

На рисунке 3.12 приведена экспериментальная установка для исследования влияния лазерного излучения на структурные особенности НКТ. Для исследования динамики изменения структурных характеристик нанокompозита модифицирующее излучение подводилось на образец по волоконному световоду диаметром 600 мкм таким образом, чтобы пучки рентгеновского и светового излучения находились в одной плоскости (рисунок 3.12).

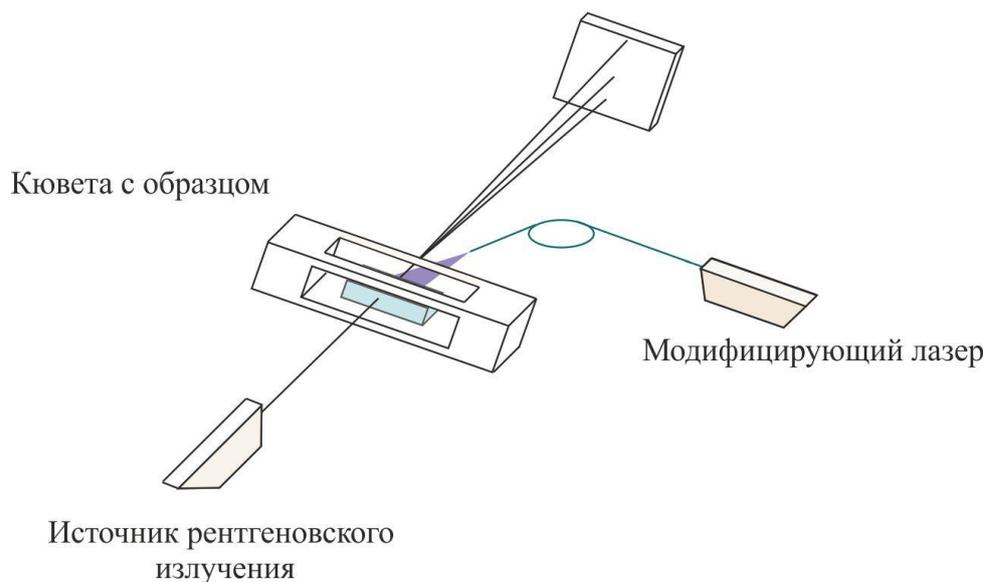


Рисунок 3.12. Схема экспериментальной установки для исследования структурных изменений в НКТ при воздействии модифицирующего излучения.

В результате было установлено, что при воздействии на НКТ модифицирующего излучения с дозой экспозиции не превышающей 1 Дж/см^2 , инициируются процессы агломерации квантовых точек, на начальном этапе в виде агломератов из двух частиц, притянутых друг к другу (рис 3.13а (I), нижняя вставка). Расстояние между частицами меньше их радиусов инерции, следовательно, между ними есть активное взаимодействие их электронными оболочками, рисунок 3.13а (I), верхняя вставка. Далее, при экспозиции порядка 90 Дж/см^2 , наблюдаемые центры рассеяния увеличились до максимального размера, с радиусом инерции до 8.7 нм и длиной до $L=24.8 \text{ нм}$. Такой агломерат может состоять из нескольких КТ, взаимодействующих друг к другу (рисунок 3.13а (II)). При дальнейшей экспозиции не происходит увеличения электронной плотности агломератов, их радиус инерции остается постоянным и составляет $8,1-8,2 \text{ нм}$, однако происходит увеличение их анизотрии за счет более сильного взаимодействия [260-263].

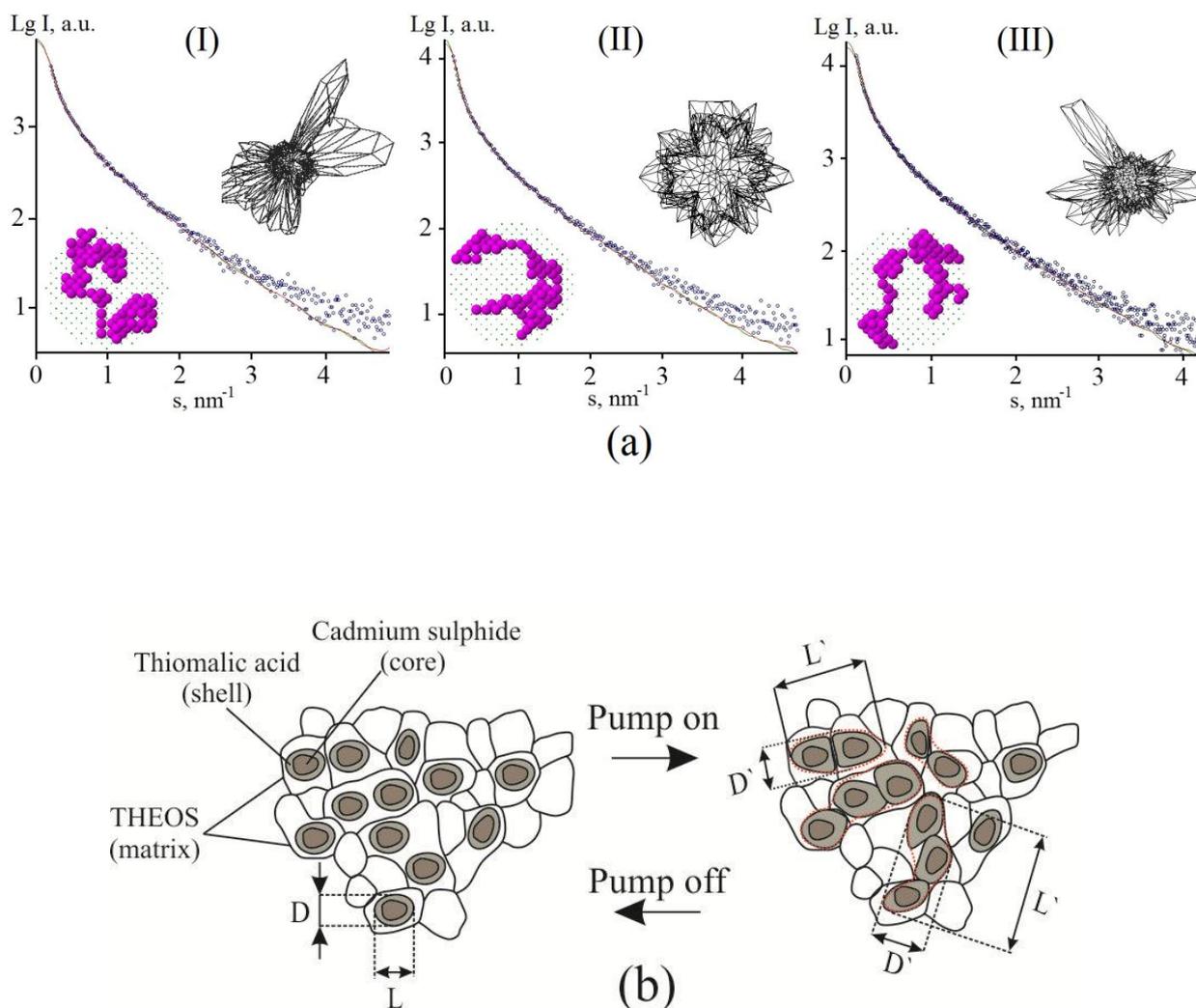


Рисунок 3.13. Пространственная модель изменения структурных характеристик нанокompозита при его экспозиции модифицирующим излучением. а) восстановленные формы кластеров нанокompозита до экспонирования (I), при экспозиции с дозой 90 Дж/см^2 (II) и на стадии релаксации (III): полученные экспериментальные кривые рассеяния и восстановленные на их основе пространственная модель агломерата частиц (нижняя вставка) и распределение неоднородностей электронной плотности единичной квантовой точки (верхняя вставка). б) схематическое изображение процесса формирования кластера квантовых точек при экспозиции модифицирующим излучением.

При снятии излучения (рис 3.13а (III)) наблюдается уменьшение размера наночастиц до 6,5-8,5 нм, при этом профиль кривой распределения имеет почти

симметричную форму, что говорит об уменьшении анизотрии частиц, а распределение электронной плотности становится близким к первоначальному. Восстановленные параметры наночастиц и их агломератов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Восстановленные параметры индивидуальных наночастиц и их агломератов

№ п/п	Экспозиция (Дж/см ²)	Релаксация (с)	Параметры частицы, (нм) R _g ; D _{max}	Анизотрия формы, отн. ед.	Сплюснутость, отн. ед.
1	б/о	-	5,5-5,8; 14,7	0.66	0.65
2	1,984127	-	6.5-6.7; 19,5	0.60	0.44
3	19,84127	-	8.4; 23.8	0.62	0.56
4	39,68254	-	8.7; 24.8	0.55	0.38
5	59,52381	-	8.2; 22.5	0.59	0.43
6	79,36508	-	8.1; 23.3	0.63	0.43
7	99,20635	-	8.2; 23.3	0.63	0.41
8	119,0476	-	8.3; 22.9	0.61	0.38
9	-	600	7.9; 23.0	0.59	0.39
10	-	1800	8.1; 23.5	0.62	0.46
11	-	3600	8.0; 22.9	0.62	0.41
12	-	7200	6.5; 17.6	0.59	0.34
13	19,84127	-	6.9; 19.6	0.66	0.49
14	39,68254	-	7.2; 19.9	0.66	0.51

Анализ величин полученных параметров показывает, что происходит постепенная деагломерация и восстановление формы и размера рассеивающих центров до их первоначального состояния. Наблюдается устойчивое повторение результатов в последующих циклах экспозиции/релаксации НКТ.

3.4 Выводы к главе 3

Таким образом, третья глава диссертации содержит впервые полученные результаты исследования лазерно-индуцированных фотодинамических эффектов в нанокompозите, на основе квантовых точек сульфида кадмия, внедренных в силикатную матрицу.

Установлено, что экспозиция лазерным излучением с $\lambda = 405,9$ нм вызывает агломерацию квантовых точек, что приводит к динамическому фотоиндуцированному увеличению коэффициента поглощения и длинноволновому сдвигу максимума люминесценции, определяемых дозой экспозиции.

Методом коллинеарного взаимодействия световых лучей с разными длинами волн подтверждена возможность использования данного нанокompозита для создания систем управления лазерным излучением, оптический отклик которых формируется за счет изменения показателя преломления и коэффициента поглощения нанокompозита при воздействии излучения с $\lambda = 405,9$ нм.

Максимально достигнутые величины фотодинамического изменения коэффициента поглощения и показателя преломления составили $\alpha \approx 13.86 \pm 0,001$ см⁻¹ и $\Delta n = (5.4 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$, при дозе экспозиции 90 Дж/см².

Установлено, что величина отклика НКТ зависит от поляризации модифицирующего излучения и достигает максимального значения при угле поляризации порядка 50°, что косвенно указывает на возможные структурные изменения в нанокompозите при воздействии модифицирующего излучения. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния подтвержден факт взаимодействия близко расположенных в матрице квантовых точек с образованием агломератов из 2-4 частиц при экспозиции нанокompозита излучением с $\lambda < 470$ нм.

Все полученные результаты были опубликованы диссертантом в следующих печатных изданиях из перечня ВАК [252, 253, 260].

Заключение

Таким образом, выполненный в настоящей диссертационной работе комплекс исследований особенностей взаимодействия лазерного излучения с биополимерными и биомиметическими нанокompозитными структурами показал, что комплексы оптически прозрачных биополимеров и биосиликатов с анионными индикаторами и квантовыми точками представляют значительный интерес для фотоники и оптической сенсорики. Полученные результаты исследования оптических и сенсорных характеристик указанных структур позволяют заложить основы создания высокочувствительных оптических сенсоров относительной влажности окружающей среды и аммиака и открывают возможность создания нового класса нелинейно-оптических материалов для полностью оптических (типа свет-свет) устройств управления лазерным излучением.

Основные результаты настоящей работы подробно отражены в заключениях к главам, а наиболее существенные из них сводятся к следующему:

1. Установлено, что многослойная биополимерная структура, сформированная на поверхности ионообменного волновода с $\Delta n = -0.015$ и допированная индикатором бромтимоловый синий, обеспечивает модуляцию распространяемого в волноводе лазерного излучения не менее 0,1 дБ при концентрации аммиака в окружающей волновод среде равной 0,09 ppm, что позволяет использовать ее в качестве высокочувствительных элементов 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 $\alpha_{ц} = 0,825$ дБ/см для цитрата хитозана.

3. Показано, что формирование волноводного слоя из гидрофильного полимера обеспечивает амплитудную модуляцию распространяемого в волноводе лазерного излучения вследствие формирования градиента показателя преломления по профилю волновода при воздействии паров воды. 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 приводит к динамическому изменению оптических характеристик нанокompозита, 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⁻¹), 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/см² при концентрации квантовых точек в нанокompозите 0,3 %масс.

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.

Список литературы

1. Кульчин Ю.Н., Вознесенский С.С., Безвербный А.В., Дзюба В.П. Фотоника биоминеральных и биомиметических структур и материалов. – М.: Физматлит, 2011. – 224 с.
2. Garmire E. Nonlinear optics in daily life //Optics express. – 2013. – Т. 21. – №. 25. – С. 30532-30544.
3. Stockman M. I. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future //Optics express. – 2011. – Т. 19. – №. 22. – С. 22029-22106.
4. Kwon J. E., Park S. Y. Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process //Advanced Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 32. – С. 3615-3642.
5. Zhang J., Zou Q., Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye //Advanced Materials. – 2013. – Т. 25. – №. 3. – С. 378-399.
6. Naik G. V., Kim J., Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range //Optical Materials Express. – 2011. – Т. 1. – №. 6. – С. 1090-1099.
7. O’Neill M., Kelly S. M. Ordered materials for organic electronics and photonics //Advanced Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 5. – С. 566-584.
8. Thylén L., Wosinski L. Integrated photonics in the 21st century //Photonics Research. – 2014. – Т. 2. – №. 2. – С. 75-81.
9. Hu X. P., Xu P., Zhu S. N. Engineered quasi-phase-matching for laser techniques [Invited] //Photonics Research. – 2013. – Т. 1. – №. 4. – С. 171-185.
10. Wang P. et al. Polymer nanofibers embedded with aligned gold nanorods: a new platform for plasmonic studies and optical sensing //Nano letters. – 2012. – Т. 12. – №. 6. – С. 3145-3150.
11. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice //Chemical Society Reviews. – 2010. – Т. 39. – №. 1. – С. 301-312.

12. Kerton F. M., Marriott R. Alternative solvents for green chemistry. – Royal Society of chemistry, 2013. – №. 20.
13. Sheldon R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design //Chemical Society Reviews. – 2012. – Т. 41. – №. 4. – С. 1437-1451.
14. Gu Y., Jérôme F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry //Green Chemistry. – 2010. – Т. 12. – №. 7. – С. 1127-1138.
15. Rahmany M. B., Van Dyke M. Biomimetic approaches to modulate cellular adhesion in biomaterials: A review //Acta biomaterialia. – 2013. – Т. 9. – №. 3. – С. 5431-5437.
16. Mey I., Steinem C., Janshoff A. Biomimetic functionalization of porous substrates: towards model systems for cellular membranes //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 37. – С. 19348-19356.
17. Glier M. W., McAdams D. A., Linsey J. S. Concepts in biomimetic design: methods and tools to incorporate into a biomimetic design course //ASME 2011 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference. – American Society of Mechanical Engineers, 2011. – С. 655-660.
18. Ghaemmaghami A. M. et al. Biomimetic tissues on a chip for drug discovery //Drug Discovery Today. – 2012. – Т. 17. – №. 3. – С. 173-181.
19. Вознесенский С.С., Кульчин Ю.Н., Галкина А.Н. Биоминерализация – природный механизм нанотехнологий // Российские нанотехнологии. – 2011 - Т.6 - №1–2. - С.60-82.
20. 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.
21. 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.

22. Вознесенский С.С., Галкина А.Н., Ланцов А.Д., Сергеев А.А., Кульчин Ю.Н. Структурные особенности биогенных силикатов - спикул морских стеклянных губок. // В кн. «Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН», Т.3 "Получение, исследование и моделирование биогенных и биомиметических наноструктурированных материалов", Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2010. - С.78-97.
23. Meyers M. A. et al. Biological materials: structure and mechanical properties //Progress in Materials Science. – 2008. – Т. 53. – №. 1. – С. 1-206.
24. Mayer G., Sarikaya M. Rigid biological composite materials: structural examples for biomimetic design //Experimental Mechanics. – 2002. – Т. 42. – №. 4. – С. 395-403.
25. Кульчин Ю. Н. и др. Волоконные световоды на основе природных биоминералов-спикул морских губок //Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – №. 1. – С. 51-55.
26. 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.
27. Кульчин Ю. Н. и др. Спикулы стеклянных губок как новый тип самоорганизующихся природных фотонных кристаллов //Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 107. – №. 3. – С. 468-473.
28. Кульчин Ю. Н. и др. Фотонные кристаллы на основе природных биоминералов океанического происхождения //Письма ЖТФ. – 2008. – Т. 34. – №. 15. – С. 1-7.
29. Ma J. et al. Biomimetic self-assembly of apatite hybrid materials: from a single molecular template to bi-/multi-molecular templates //Biotechnology advances. – 2013.
30. Yin Y., Talapin D. The chemistry of functional nanomaterials //Chemical Society Reviews. – 2013. – Т. 42. – №. 7. – С. 2484-2487.

31. Stratford K. et al. Self-assembly of colloid-cholesteric composites: A route to switchable optical materials //arXiv preprint arXiv:1406.1351. – 2014.
32. Cheng J. Y. et al. Simple and versatile methods to integrate directed self-assembly with optical lithography using a polarity-switched photoresist //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 8. – C. 4815-4823.
33. Vanmaekelbergh D. Self-assembly of colloidal nanocrystals as route to novel classes of nanostructured materials //Nano Today. – 2011. – T. 6. – №. 4. – C. 419-437.
34. Pal S. et al. DNA directed self-assembly of anisotropic plasmonic nanostructures //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133. – №. 44. – C. 17606-17609.
35. Takacs C. J. et al. Solar Cell Efficiency, Self-Assembly, and Dipole–Dipole Interactions of Isomorphic Narrow-Band-Gap Molecules //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 40. – C. 16597-16606.
36. Schloemer S. et al. A review of continuous soil gas monitoring related to CCS—Technical advances and lessons learned //Applied Geochemistry. – 2013. – T. 30. – C. 148-160.
37. Docquier N., Candel S. Combustion control and sensors: a review //Progress in energy and combustion science. – 2002. – T. 28. – №. 2. – C. 107-150.
38. Conti M. E., Cecchetti G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review //Environmental Pollution. – 2001. – T. 114. – №. 3. – C. 471-492.
39. Bogue R. Fibre optic sensors: a review of today's applications //Sensor Review. – 2011. – T. 31. – №. 4. – C. 304-309.
40. Baruah S., Dutta J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review //Environmental Chemistry Letters. – 2009. – T. 7. – №. 3. – C. 191-204.
41. Kawashima S., Yonemura S. Measuring ammonia concentration over a grassland near livestock facilities using a semiconductor ammonia sensor //Atmospheric Environment. – 2001. – T. 35. – №. 22. – C. 3831-3839.

42. Frank J., Meixner H. Sensor system for indoor air monitoring using semiconducting metal oxides and IR-absorption //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – T. 78. – №. 1. – C. 298-302.
43. Jantunen M. et al. Fine PM measurements: personal and indoor air monitoring //Chemosphere. – 2002. – T. 49. – №. 9. – C. 993-1007.
44. Ryan M. A. et al. Monitoring space shuttle air quality using the jet propulsion laboratory electronic nose //Sensors Journal, IEEE. – 2004. – T. 4. – №. 3. – C. 337-347.
45. Gebbers R., Adamchuk V. I. Precision agriculture and food security //Science. – 2010. – T. 327. – №. 5967. – C. 828-831.
46. Wang N., Zhang N., Wang M. Wireless sensors in agriculture and food industry—Recent development and future perspective //Computers and electronics in agriculture. – 2006. – T. 50. – №. 1. – C. 1-14.
47. Mello L. D., Kubota L. T. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries //Food chemistry. – 2002. – T. 77. – №. 2. – C. 237-256.
48. Patel P. D. (Bio) sensors for measurement of analytes implicated in food safety: a review //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2002. – T. 21. – №. 2. – C. 96-115.
49. Damar S., Balaban M. O. Review of dense phase CO₂ technology: microbial and enzyme inactivation, and effects on food quality //Journal of food science. – 2006. – T. 71. – №. 1. – C. R1-R11.
50. Montuschi P. Review: Analysis of exhaled breath condensate in respiratory medicine: methodological aspects and potential clinical applications //Therapeutic Advances in Respiratory Disease. – 2007. – T. 1. – №. 1. – C. 5-23.
51. Morris D. et al. Bio-sensing textile based patch with integrated optical detection system for sweat monitoring //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – T. 139. – №. 1. – C. 231-236.

52. Castillo J. et al. Biosensors for life quality: Design, development and applications //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – T. 102. – №. 2. – C. 179-194.
53. Hunter G. W., Dweik R. A. Applied breath analysis: an overview of the challenges and opportunities in developing and testing sensor technology for human health monitoring in aerospace and clinical applications //Journal of breath research. – 2008. – T. 2. – №. 3. – C. 037020.
54. Cao W., Duan Y. Breath analysis: potential for clinical diagnosis and exposure assessment //Clinical chemistry. – 2006. – T. 52. – №. 5. – C. 800-811.
55. Folke M. et al. Critical review of non-invasive respiratory monitoring in medical care //Medical and Biological Engineering and Computing. – 2003. – T. 41. – №. 4. – C. 377-383.
56. Francisco P. W., Gordon J. R., Rose B. Measured concentrations of combustion gases from the use of unvented gas fireplaces //Indoor air. – 2010. – T. 20. – №. 5. – C. 370-379.
57. Lukasiak J. et al. Development of an L-rhamnose bioluminescent microbial biosensor for analysis of food ingredients //European Food Research and Technology. – 2012. – T. 235. – №. 3. – C. 573-579.
58. Keyaerts M., Caveliers V., Lahoutte T. Bioluminescence imaging: looking beyond the light //Trends in molecular medicine. – 2012. – T. 18. – №. 3. – C. 164-172.
59. Scott D. et al. Bioluminescence and its impact on bioanalysis //Annual Review of Analytical Chemistry. – 2011. – T. 4. – C. 297-319.
60. Brattoli M. et al. Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors //Sensors. – 2011. – T. 11. – №. 5. – C. 5290-5322.
61. Yeo T. L., Sun T., Grattan K. T. V. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement //Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – T. 144. – №. 2. – C. 280-295.
62. Tierney S. et al. Determination of Glucose Levels Using a Functionalized Hydrogel– Optical Fiber Biosensor: Toward Continuous Monitoring of Blood

- Glucose in Vivo //Analytical chemistry. – 2009. – Т. 81. – №. 9. – С. 3630-3636.
63. Xie L., Qin Y., Chen H. Y. Polymeric optodes based on upconverting nanorods for fluorescent measurements of pH and metal ions in blood samples //Analytical chemistry. – 2012. – Т. 84. – №. 4. – С. 1969-1974.
64. Yashunsky V. et al. Real-time sensing of cell morphology by infrared waveguide spectroscopy //PloS one. – 2012. – Т. 7. – №. 10. – С. e48454.
65. Mateescu A. et al. Thin hydrogel films for optical biosensor applications //Membranes. – 2012. – Т. 2. – №. 1. – С. 40-69.
66. Кульчин Ю. Н. Распределенные волоконно-оптические измерительные системы. – М. : Физматлит, 2001. - 272 с.
67. Ligler F. S., Taitt C. A. R. (ed.). Optical biosensors: present and future. – Gulf Professional Publishing, 2002. – ch. 7.
68. Grattan K. T. V., Meggitt B. T. (ed.). Optical fiber sensor technology. – London : Chapman & Hall, 1995. – ch. 6.
69. Sathitanon N., Pullteap S. A fiber optic interferometric sensor for dynamic measurement //measurements. – 2007. – Т. 7. – С. 8.
70. Lambeck P. V. Integrated optical sensors for the chemical domain //Measurement science and technology. – 2006. – Т. 17. – №. 8. – С. R93..
71. Lee C. Y., Lee G. B. Humidity sensors: a review //Sensor Letters. – 2005. – Т. 3. – №. 1-4. – С. 1-15.
72. Stetter J. R., Penrose W. R., Yao S. Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS //Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – Т. 150. – №. 2. – С. S11-S16.
73. Brett C. M. A., Brett A. M. O. Electrochemistry: principles, methods, and applications. – Oxford : Oxford university press, 1993. – Т. 4. - С. 427.
74. Guth U., Vonau W., Zosel J. Recent developments in electrochemical sensor application and technology— //Meas. Sci. Technol. – 2009. – Т. 20. – №. 042002. – С. 042002.

75. Chen Z., Lu C. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms //Sensor letters. – 2005. – Т. 3. – №. 4. – С. 274-295.
76. Boisdé G., Harmer A. Chemical and biochemical sensing with optical fibers and waveguides. – Norwood, MA : Artech House, 1996. – Т. 5.
77. Klein R., Voges E. Integrated-optic ammonia sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – Т. 11. – №. 1. – С. 221-225.
78. Nath P. et al. All-fiber optic sensor for measurement of liquid refractive index //Sensors and Actuators A: Physical. – 2008. – Т. 148. – №. 1. – С. 16-18.
79. Otsuki S., Adachi K., Taguchi T. A novel fiber-optic gas sensing arrangement based on an air gap design and an application to optical detection of humidity //Analytical sciences. – 1998. – Т. 14. – С. 633-636.
80. Xiao G. Z. et al. Monitoring changes in the refractive index of gases by means of a fiber optic Fabry-Perot interferometer sensor //Sensors and Actuators A: Physical. – 2005. – Т. 118. – №. 2. – С. 177-182.
81. Estella J. et al. A fibre-optic humidity sensor based on a porous silica xerogel film as the sensing element //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – Т. 149. – №. 1. – С. 122-128.
82. Yanaz Z., Filik H., Apak R. Development of an optical fibre reflectance sensor for lead detection based on immobilised arsenazo III //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – Т. 147. – №. 1. – С. 15-22.
83. Heideman R. G. et al. Fabrication and packaging of integrated chemo-optical sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1996. – Т. 35. – №. 1. – С. 234-240.
84. Егоров А. А. Теория абсорбционного интегрально-оптического датчика газообразных веществ //Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – №. 4. – С. 672-682.
85. Koster T., Lambeck P. An integrated optical platform for absorptive sensing of chemical concentrations using chemo-optical monolayers //Measurement Science and Technology. – 2002. – Т. 13. – №. 8. – С. 1230.

86. Driessen A. et al. Evaluation of polymer based third order nonlinear integrated optics devices //Optical Materials. – 1998. – Т. 9. – №. 1. – С. 329-333.
87. Соборовер Э.И., Бакулин П.А. Исследование сенсорного эффекта в плосководноводном оптическом химическом газовом сенсоре // Датчики и системы. - 2000. - №3. - С.11-17.
88. Соборовер Э.И., Гундорин В.В. Исследование сенсорного эффекта в плосковолноводном оптическом химическом газовом сенсоре трехслойной конструкции// Датчики и системы. - 2001. - №6. - С.23-28.
89. Lukosz W. Integrated optical nanomechanical devices as modulators, switches, and tunable frequency filters, and as acoustical sensors //Fibers' 92. – International Society for Optics and Photonics, 1993. – Т. 1793. – С. 214-234.
90. Pandraud G. et al. Evanescent wave sensing: new features for detection in small volumes //Sensors and Actuators A: Physical. – 2000. – Т. 85. – №. 1. – С. 158-162.
91. Mathew J. et al. A comparative study of fiber optic humidity sensors based on chitosan and agarose //Sens. Transducers J. – 2007. – Т. 84. – №. 10. – С. 1633-1640.
92. Mathew J., Mahesh V. V., Radhakrishnan P. Comparative performance of two fiber optic ammonia sensors employing different sensing materials // Sens. & Trans. - 2008. - Т.95. - №.8. - С.65-71.
93. Lambeck P. V. et al. Design, tolerance analysis, and fabrication of silicon oxynitride based planar optical waveguides for communication devices //Journal of Lightwave Technology. – 1999. – Т. 17. – №. 8. – С. 1401.
94. Woerhoff K. et al. Optimization of LPCVD Silicon Oxynitride growth to large refractive index homogeneity and layer thickness uniformity //Lasers and Optics in Manufacturing III. – International Society for Optics and Photonics, 1997. – Т. 3099. – С. 257-268.
95. Когельник Г. Введение в интегральную оптику // УФН. – 1977. - Т. 121. - №4. – С. 695-726.

96. Eldada L. Optical communication components //Review of Scientific Instruments. – 2004. – Т. 75. – №. 3. – С. 575-593.
97. Kempen L. U., Kunz R. E. Replicated Mach-Zehnder interferometers with focusing grating couplers for sensing applications //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1997. – Т. 39. – №. 1. – С. 295-299.
98. Luterová K. et al. Active planar optical waveguides with silicon nanocrystals: Leaky modes under different ambient conditions //Journal of applied physics. – 2006. – Т. 100. – №. 7. – С. 074307.
99. Егоров А. А., Егоров М. А., Чехлова Т. К., Тимакин А. Г. Интегрально-оптический химический сенсор с аналого-цифровым преобразованием сигнала // Ж. Радиоэлектроники. - 2011. - №2. - С. 0421100114\0010
100. Егоров А. А. Чехлова Т. К. Григоруку В. И. Коваленко А. В. Анализ чувствительности интегрально-оптического сенсора газообразных веществ при наличии аддитивного случайного шума // Ж. Радиоэлектроники. - 2010. - №9. - С. 0421000114\0040
101. Соборовер Э.И., Зубков И.Л. Высокоэффективная конструкция плосковолноводного оптического химического сенсора // Датчики и системы. - 2003. - Т.4. - С.2-8.
102. Соборовер Э. И., Тверской В. А., Токарев С. В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры полидиметилсилоксанов с ионносвязанным катионом бриллиантового зеленого // Ж. аналитической химии. – 2005. – Т. 60. - №5. – С. 507-513.
103. Zhou Q. et al. Porous fiber-optic sensor for high-sensitivity humidity measurements //Analytical Chemistry. – 1988. – Т. 60. – №. 20. – С. 2317-2320.
104. Kharaz A., Jones B. E. A distributed fibre optic sensing system for humidity measurement //Applications of Photonic Technology. – Springer US, 1995. – С. 335-338.

105. Ogawa K. et al. Humidity-sensing effects of optical fibres with microporous SiO₂ cladding //Electronics Letters. – 1988. – T. 24. – №. 1. – C. 42-43.
106. Bariain C. et al. Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – T. 69. – №. 1. – C. 127-131.
107. Sagmeister M. et al. Integrated organic optical sensor arrays based on ring-shaped organic photodiodes //SPIE Photonic Devices+ Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2011. – T. 8118. – C. 811805-811805-6.
108. O'Driscoll S. et al. Enhanced Fluorescence-Based Optical Sensor Performance Using a Simple Optical Collection Strategy //Photonics Technology Letters, IEEE. – 2012. – T. 24. – №. 6. – C. 425-427.
109. Fang H. M. et al. Miniaturized Real-Time Oxygen Detection Systems Integrated with Optical Fiber by Doping Ru-Based Fluorescence Sensors //Journal of Medical and Biological Engineering. – 2013. – T. 33. – №. 1. – C. 117-123.
110. O'Sullivan T. D. et al. Fabrication of an integrated 670nm VCSEL-based sensor for miniaturized fluorescence sensing //OPTO. – International Society for Optics and Photonics, 2010. – C. 76150D-76150D-7.
111. Yan J. et al. Improving the sensitivity of fiber-optic SPR sensor via radially polarized beam excitation //Chinese Optics Letters. – 2009. – T. 7. – №. 10. – C. 909-911.
112. Verma R., Gupta B. D. Fiber optic SPR sensor for the detection of 3-pyridinecarboxamide (vitamin B₃) using molecularly imprinted hydrogel //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – T. 177. – C. 279-285.
113. Chien W. Y. et al. Monolithically integrated surface plasmon resonance sensor based on focusing diffractive optic element for optofluidic platforms //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – T. 138. – №. 2. – C. 441-445.

114. Gylfason K. B. et al. On-chip temperature compensation in an integrated slot-waveguide ring resonator refractive index sensor array //Optics express. – 2010. – Т. 18. – №. 4. – С. 3226-3237.
115. Yuan L. In-fiber integrated optic devices for sensing applications //OFS2012 22nd International Conference on Optical Fiber Sensor. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – С. 84211D-84211D-4.
116. Qi Z. et al. Performance investigation of an integrated Young interferometer sensor using a novel prism-chamber assembly //Optics express. – 2010. – Т. 18. – №. 7. – С. 7421-7426.
117. Liu J., Yebin Z., Zhang A.P., Tian H., An Q. Fiber-Optic Catalytic Hydrogen Sensor Based on Thin-core Fiber Modal Interferometer // Proc. of Asia Communications and Photonics Conference, Guangzhou, China November 7, 2012. – 2012. C. AF4B.
118. Zou Y. et al. An integrated tunable interferometer controlled by liquid diffusion in polydimethylsiloxane //Optics express. – 2012. – Т. 20. – №. 17. – С. 18931-18936.
119. Qazi H. H., Mohammad A. B., Akram M. Recent progress in optical chemical sensors //Sensors. – 2012. – Т. 12. – №. 12. – С. 16522-16556.
120. Timmer B., Olthuis W., Berg A. Ammonia sensors and their applications—a review //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Т. 107. – №. 2. – С. 666-677.
121. Сажин С.Г., Соборовер Э.И., Токарев С.В. Сенсорные методы контроля аммиака // Дефектоскопия. – 2003. - № 10. – С. 78-96.
122. Huang Y., Tao S. An optical fiber sensor probe using a PMMA/CPR coated bent optical fiber as a transducer for monitoring trace ammonia // J. of Sensor Technology. – 2011. – Т. 1. – С. 29-35.
123. Cao W., Duan Y. Optical fiber-based evanescent ammonia sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Т. 110. – №. 2. – С. 252-259.

124. Mader H. S., Wolfbeis O. S. Optical ammonia sensor based on upconverting luminescent nanoparticles //Analytical chemistry. – 2010. – T. 82. – №. 12. – C. 5002-5004.
125. Peng L. et al. Gaseous ammonia fluorescence probe based on cellulose acetate modified microstructured optical fiber //Optics Communications. – 2011. – T. 284. – №. 19. – C. 4810-4814.
126. Mishra S. K., Kumari D., Gupta B. D. Surface plasmon resonance based fiber optic ammonia gas sensor using ITO and polyaniline //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – T. 171. – C. 976-983.
127. Banerji S. et al. Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – T. 147. – №. 1. – C. 255-262.
128. Korposh S. et al. Nanoassembled thin-film gas sensor II. An intrinsic highly sensitive fibre-optic sensor for ammonia detection //Sensor. Mater. – 2009. – T. 21. – C. 179-189.
129. Bednorz M. et al. Influence of humidity variations on performance of Nafion based ammonia optical sensor //Journal de Physique IV (Proceedings). – EDP sciences, 2006. – T. 137. – C. 23-29.
130. Courbat J. et al. Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – T. 143. – №. 1. – C. 62-70.
131. Shang Y. et al. Optical ammonia gas sensor based on a porous silicon rugate filter coated with polymer-supported dye //Analytica chimica acta. – 2011. – T. 685. – №. 1. – C. 58-64.
132. Tavoli F., Alizadeh N. Optical ammonia gas sensor based on nanostructure dye-doped polypyrrole //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – T. 176. – C. 761-767.
133. Waich K. et al. Dual lifetime referenced trace ammonia sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – T. 139. – №. 1. – C. 132-138.

134. Pandey S., Goswami G. K., Nanda K. K. Green synthesis of biopolymer–silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection //International journal of biological macromolecules. – 2012. – T. 51. – №. 4. – C. 583-589.
135. Menegazzo N. et al. Discourse on the utilization of polyaniline coatings for surface plasmon resonance sensing of ammonia vapor //Talanta. – 2011. – T. 85. – №. 3. – C. 1369-1375.
136. Qi Z., Honma I., Zhou H. Chemical gas sensor application of open-pore mesoporous thin films based on integrated optical polarimetric interferometry //Analytical chemistry. – 2006. – T. 78. – №. 4. – C. 1034-1041.
137. Beche B. Integrated photonics devices on Su8 organic materials //Int. J. of Phys. Sc. – 2010. – T. 5. – C. 612-618.
138. Hernández M. et al. Optical fiber humidity sensor based on surface plasmon resonance in the infra-red region //20th International Conference on Optical Fibre Sensors. – International Society for Optics and Photonics, 2009. – C. 75030L-75030L-4.
139. Bedoya M. et al. Humidity sensing with a luminescent Ru (II) complex and phase-sensitive detection //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – T. 113. – №. 2. – C. 573-581.
140. Gupta B. D. et al. A novel probe for a fiber optic humidity sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – T. 80. – №. 2. – C. 132-135.
141. Gastón A., Pérez F., Sevilla J. Optical fiber relative-humidity sensor with polyvinyl alcohol film //Applied optics. – 2004. – T. 43. – №. 21. – C. 4127-4132.
142. Venugopalan T. et al. LPG-based PVA coated sensor for relative humidity measurement //Sensors Journal, IEEE. – 2008. – T. 8. – №. 7. – C. 1093-1098.
143. Chen L. H. et al. Chitosan based fiber-optic Fabry–Perot humidity sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – T. 169. – C. 167-172.
144. Skrdla P. J. et al. Sol-gel-based, planar waveguide sensor for water vapor //Analytical chemistry. – 1999. – T. 71. – №. 7. – C. 1332-1337.

145. Bilen B. et al. In situ measurement of humidity induced changes in the refractive index and thickness of polyethylene glycol thin films //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102. – №. 7. – С. 073534.
146. Weiss M. N., Srivastava R., Groger H. Experimental investigation of a surface plasmon-based integrated-optic humidity sensor //Electronics Letters. – 1996. – Т. 32. – №. 9. – С. 842-843.
147. Fuke M. V. et al. Ag-polyaniline nanocomposite cladded planar optical waveguide based humidity sensor //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2009. – Т. 20. – №. 8. – С. 695-703.
148. Lee K. J. et al. Agarose-gel based guided-mode resonance humidity sensor //Sensors Journal, IEEE. – 2007. – Т. 7. – №. 3. – С. 409-414.
149. Yang H. Q. et al. Nanoporous thin film based symmetric slab optical waveguide humidity sensor. – 2011. – Т. 22. - №. 10. – С. 1479-1482.
150. Bhola B. et al. Sol-gel-based integrated optical microring resonator humidity sensor //Sensors Journal, IEEE. – 2009. – Т. 9. – №. 7. – С. 740-747.
151. Ligler F. S. et al. Development of uniform chitosan thin-film layers on silicon chips //Langmuir. – 2001. – Т. 17. – №. 16. – С. 5082-5084..
152. Jiang H. et al. Optical waveguiding and morphology of chitosan thin films //Journal of applied polymer science. – 1996. – Т. 61. – №. 7. – С. 1163-1171.
153. Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. ХИТИН И ХИТОЗАН. Получение, свойства и применение //М: Наука. – 2002. – 386 с.
154. Badawy M. E. I., Rabea E. I. A biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection //International Journal of Carbohydrate Chemistry. – 2011. – Т. 2011. – С. 460381-460410.
155. van de Velde F., De Ruyter G.A. Biopolymers – Polysaccharides II. – Weinheim.: Wiley–VCH Verlag GmbH. – 2002. – Chapter 9.
156. Burkatovskaya M. et al. Effect of chitosan acetate bandage on wound healing in infected and noninfected wounds in mice //Wound Repair and Regeneration. – 2008. – Т. 16. – №. 3. – С. 425-431.

157. Kurauchi Y. et al. Fiber-Optic Sensor with aDye-Modified Chitosan/Poly (vinyl alcohol) Cladding for the Determination of Organic Acids //Sciences. – 1996. – T. 12. – C. 55-59.
158. Kuravchi Y. et al. of a Fiber-Optic Sensor with to Organic Solvents in Water //Analytical sciences. – 1997. – T. 13. – C. 987-990.
159. Dubas S. T., Iamsamai C., Potiyaraj P. Optical alcohol sensor based on dye–Chitosan polyelectrolyte multilayers //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – T. 113. – №. 1. – C. 370-375.
160. Murray C. A., Dutcher J. R. Effect of changes in relative humidity and temperature on ultrathin chitosan films //Biomacromolecules. – 2006. – T. 7. – №. 12. – C. 3460-3465.
161. Kablan T., Clément Y. bi Y., Françoise K. A., Mathias O. K. Determination and Modelling of Moisture Sorption Isotherms of Chitosan and Chitin // Acta Chim. Slov. – 2008. – T. 55. – C. 677-682.
162. Despond S., Espuche E., Domard A. Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and relative humidity //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2001. – T. 39. – №. 24. – C. 3114-3127.
163. Bratskaya S. et al. Adhesion and viability of two enterococcal strains on covalently grafted chitosan and chitosan/ κ -carrageenan multilayers //Biomacromolecules. – 2007. – T. 8. – №. 9. – C. 2960-2968.
164. Yu J. et al. Second-Order Nonlinear Optical Activity Induced by Ordered Dipolar Chromophores Confined in the Pores of an Anionic Metal–Organic Framework //Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – T. 51. – №. 42. – C. 10542-10545.
165. Liu T. F. et al. New Metal– Organic Framework with Uninodal 4-Connected Topology Displaying Interpenetration, Self-Catenation, and Second-Order Nonlinear Optical Response //Crystal growth & design. – 2010. – T. 10. – №. 4. – C. 1489-1491.

166. Gonzalez-Urbina L. et al. Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals //Chemical reviews. – 2011. – T. 112. – №. 4. – C. 2268-2285.
167. Yang W. et al. Self-assembly of gold nanowires along carbon nanotubes for ultrahigh-aspect-ratio hybrids //Chemistry of materials. – 2011. – T. 23. – №. 11. – C. 2760-2765.
168. Yang W. et al. Self-assembly of gold nanowires along carbon nanotubes for ultrahigh-aspect-ratio hybrids //Chemistry of materials. – 2011. – T. 23. – №. 11. – C. 2760-2765.
169. Novotny L., van Hulst N. Antennas for light //Nature Photonics. – 2011. – T. 5. – №. 2. – C. 83-90.
170. Dong H. et al. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dots and graphene oxide for sensing biomolecules //Analytical chemistry. – 2010. – T. 82. – №. 13. – C. 5511-5517.
171. Xia Y., Song L., Zhu C. Turn-on and near-infrared fluorescent sensing for 2, 4, 6-trinitrotoluene based on hybrid (gold nanorod)–(quantum dots) assembly //Analytical chemistry. – 2011. – T. 83. – №. 4. – C. 1401-1407.
172. Mattoussi H., Palui G., Na H. B. Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes //Advanced drug delivery reviews. – 2012. – T. 64. – №. 2. – C. 138-166.
173. Chen H., Chan C. T., Sheng P. Transformation optics and metamaterials //Nature materials. – 2010. – T. 9. – №. 5. – C. 387-396.
174. Zhang Q. et al. Tailored synthesis of superparamagnetic gold nanoshells with tunable optical properties //Advanced Materials. – 2010. – T. 22. – №. 17. – C. 1905-1909.
175. Fernández-Domínguez A. I. et al. Transformation-optics description of nonlocal effects in plasmonic nanostructures //Physical review letters. – 2012. – T. 108. – №. 10. – C. 106802.
176. Volz T. et al. Ultrafast all-optical switching by single photons //Nature Photonics. – 2012. – T. 6. – №. 9. – C. 605-609.

177. Lu H. et al. Ultrafast all-optical switching in nanoplasmonic waveguide with Kerr nonlinear resonator //Optics express. – 2011. – T. 19. – №. 4. – C. 2910-2915.
178. Martínez A. et al. Ultrafast all-optical switching in a silicon-nanocrystal-based silicon slot waveguide at telecom wavelengths //Nano letters. – 2010. – T. 10. – №. 4. – C. 1506-1511.
179. Hendrickson S. M. et al. All-optical-switching demonstration using two-photon absorption and the Zeno effect //Physical Review A. – 2013. – T. 87. – №. 2. – C. 023808.
180. Huang Y., Wu S. T., Zhao Y. All-optical switching characteristics in bacteriorhodopsin and its applications in integrated optics //Optics express. – 2004. – T. 12. – №. 5. – C. 895-906.
181. Wiedemann U., Alt W., Meschede D. Switching photochromic molecules adsorbed on optical microfibres //Optics express. – 2012. – T. 20. – №. 12. – C. 12710-12720.
182. Ren S. et al. Inorganic–organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires //Nano letters. – 2011. – T. 11. – №. 9. – C. 3998-4002.
183. Resch-Genger U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels //Nature methods. – 2008. – T. 5. – №. 9. – C. 763-775.
184. Michalet X. et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics //science. – 2005. – T. 307. – №. 5709. – C. 538-544.
185. Medintz I. L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing //Nature materials. – 2005. – T. 4. – №. 6. – C. 435-446.
186. Chan W. C. W. et al. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging //Current opinion in biotechnology. – 2002. – T. 13. – №. 1. – C. 40-46.
187. Millo O. et al. Imaging and spectroscopy of artificial-atom states in core/shell nanocrystal quantum dots //Physical review letters. – 2001. – T. 86. – №. 25. – C. 5751.

188. Li L. et al. Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging //Chemistry of Materials. – 2009. – Т. 21. – №. 12. – С. 2422-2429.
189. Kim S., Bawendi M. G. Oligomeric ligands for luminescent and stable nanocrystal quantum dots //Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Т. 125. – №. 48. – С. 14652-14653.
190. Бондарь Н. В. Перколяция и люминесценция экситонов в двухфазных структурах SiO₂/ZnO с большой плотностью и случайным распределением квантовых точек по сферической поверхности //Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – №. 4.
191. Caruso F. (ed.). Colloids and colloid assemblies: synthesis, modification, organization and utilization of colloid particles. – John Wiley & Sons, 2006.
192. Cao G., Brinker C. J. (eds.). Annual review of nano research. - Singapore: World Scientific Publishing, 2006.
193. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Т. 115. – №. 19. – С. 8706-8715.
194. Elaissari A. (ed.). Colloidal nanoparticles in biotechnology. – John Wiley & Sons, 2008. – Т. 2.
195. Николенко Д. Ю., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. Неизотермический высокотемпературный коллоидный синтез наночастиц CdSe //Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – С. 92-95.
196. Kwon S. G., Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods //Small. – 2011. – Т. 7. – №. 19. – С. 2685-2702.
197. Brinker C. J., Scherer G. W. (ed.). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – Gulf Professional Publishing, 1990.
198. Pierre A. C. Introduction to sol-gel processing. – Springer, 1998. – Т. 1.

199. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
200. Rajh T. et al. Size quantization of colloidal semiconductor particles in silicate glasses //Chemical physics letters. – 1988. – Т. 143. – №. 3. – С. 305-308.
201. Zhou L. et al. One-pot large-scale synthesis of robust ultrafine silica-hybridized CdTe quantum dots //ACS applied materials & interfaces. – 2010. – Т. 2. – №. 4. – С. 1211-1219.
202. Sergeeva K. M., Postnova I. V., Shchipunov Y. A. Incorporation of Quantum Dots into a Silica matrix using a compatible precursor //Colloid Journal. – 2013. – Т. 75. – №. 6. – С. 714-719.
203. Gong H. M. et al. Optical nonlinear absorption and refraction of CdS and CdS-Ag core-shell quantum dots //The Journal of chemical physics. – 2006. – Т. 125. – №. 2. – С. 024707.
204. Bera D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: a review //Materials. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 2260-2345.
205. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. M. (ed.). Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Synthesis, Characterization and Applications. – John Wiley & Sons, 2008.
206. Shchipunov Y. A., Karpenko T. Y., Krekoten A. V. Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing //Composite Interfaces. – 2005. – Т. 11. – №. 8-9. – С. 587-607.
207. Shchipunov Y. Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future //Pure and Applied Chemistry. – 2012. – Т. 84. – №. 12. – С. 2579-2607.
208. Shchipunov Y., Shipunova N. Regulation of silica morphology by proteins serving as a template for mineralization //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2008. – Т. 63. – №. 1. – С. 7-11.
209. Shchipunov Y. A., Khlebnikov O. N. Nanocomposite material with immobilized acid-base dyes conjugated with polysaccharides //Colloid journal. – 2011. – Т. 73. – №. 3. – С. 418-429.

210. Taflove A., Hagness S. C. *Computational Electrodynamics*. – Artech house, 2000.
211. Братская С.Ю. Полислойные и ковалентно привитые функциональные покрытия на основе полисахаридов для предотвращения бактериальной адгезии // Вестник ДВО РАН - 2009. - № 2 - С.84–92.
212. 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» (Advances in Chitin Science), St. Petersburg, 20–24 May 2011.– Т. XI. – С. 48–53.
213. Ingle J. D. J. and Crouch S. R. *Spectrochemical Analysis*. – Prentice Hall, New Jersey. – 1988.
214. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // 2009. – Т. 4. - №3-4. – С. 72-84.
215. Tamir T. *Beam and waveguide couplers //Integrated Optics*. – Springer Berlin Heidelberg, 1975. – С. 83-137.
216. Jaussaud P. C., Chartier G. H. A quick method for the determination of refractive index profiles for diffused optical waveguides //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1977. – Т. 10. – №. 5. – С. 645.
217. Ghawana K., Singh S., Tripathi K. N. Determination of waveguide parameters of acrylonitrile-based polymer optical waveguides //Journal of optics. – 1998. – Т. 29. – №. 4. – С. 265–267.
218. 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», г. Владивосток, 12-18 сентября, 2011 г. – С. 89-90.

219. 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.
220. Brandenburg A. et al. Ammonia detection via integrated optical evanescent wave sensors // *Microchimica Acta*. – 1995. – Т. 121. – №. 1-4. – С. 95-105.
221. 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», Апатиты, 27–29 апреля 2011. – С.81-85.
222. 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" (Мурманск, 2012). – С. 73-78.
223. 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.
224. Sarkisov S.S., Curley M.J., Boykin C., Diggs D.E., Grote J., Hopkins F. Planar optical waveguide sensor of ammonia // *Proceedings of SPIE*. – 2004. – Т. 5586. – С. 33-44.
225. Ruiz A. M. et al. Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Т. 118. – №. 1. – С. 318-322.

226. 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 // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – Т.4. – 2011. – С. 16-25.
227. 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». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2012. – С. 260-263.
228. S. S. Voznesenskiy, A. A. Sergeev, Yu. N. Kulchin, S. Y. Bratskaya, A. Y. Mironenko, M. A. Demchenkov. Optical sensor systems based on nanostructured films of natural polymers for control of gas parameters of environment. 20th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" Nizhny Novgorod, Russia, June 24-30, 2012. – С. 76-77.
229. 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. – №. 2-2. – С. 158-161.
230. A.Yu. Mironenko, A.A. Sergeev, D.V. Marinin, S.S. Voznesenskiy, S.Yu. Bratskaya. pH-indicators doped polysaccharide LbL coatings for hazardous gases optical sensing //Carbohydrate polymers. – 2013. – Т. 92. – №. 1. – С. 769-774.
231. Fraden J. Humidity and Moisture Sensors //Handbook of Modern Sensors. – Springer New York, 2010. – С. 445-459.
232. 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, July 9-12, Lausanne, Switzerland. – С. S4-4.
233. 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», г. Черноголовка, 5–9 сентября 2011г.– С.108.
234. 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". Москва, 11-15 ноября 2012. – С. 37-38.
235. 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// Proceedings of «SPIE Optics + Photonics» international conference (Proc. of SPIE), San Diego, 21–25 August 2011.– Т.8093. – С. 809320 (7 pages).
236. Sergeev A. A. et al. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films //Physics Procedia. – 2012. – Т. 23. – С. 115-118.
237. Никольский Б. П. Справочник химика. III том //Л.: Госхимиздат. – 1952. – 1008 с.
238. 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.
239. 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, Vladivostok, 21–28 August 2011.– С. 239–241.

240. А. А. Сергеев, А. Ю. Мироненко, В.А. Колчинский, С. С. Вознесенский, С. Ю. Братская Влияние относительной влажности окружающей среды на волноводные характеристики хитозановых пленок // VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011». 17 – 21 октября 2011 г. Санкт-Петербург ИТМО, 2011. - С. 50-54.
241. Hunsperger R. G. Integrated optics: theory and technology. – Berlin : Springer-Verlag, 1984. – Т. 2.
242. Corres J. M., Arregui F. J., Matías I. R. Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nanostructured sensitive coatings //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Т. 122. – №. 2. – С. 442-449.
243. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой //Химия. – 1976. – Т. 8.
244. Crank J. et al. The mathematics of diffusion. – 1975.
245. 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.
246. A. Mironenko, A. Sergeev, S. Bratskaya, D. Marinin, V. Avramenko, S. Voznesensky, Y.Kul'chin. Optical waveguides and humidity sensors based on chitosan and chitosan/silica hybrid materials. Proceedings of "10th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-10)" и "1st International Symposium on Super-hybrid Materials (ISSM- 1)", Tokyo-Sendai, 27 September- 2 October, 2010, С. 47.
247. 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.
248. 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. – T. 1. – C. 595-598.
249. S.S. Voznesenskiy, A.A. Sergeev, A.Y. Mironenko, S.Y. Bratskaya, Y.N. Kulchin. 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, 21-24 April 2013 Xiamen, China, C. 1.16.
250. Xiao Q., Xiao C. Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method //Applied Surface Science. – 2009. – T. 255. – №. 16. – C. 7111-7114.
251. Shchipunov Y. A., Kojima A., Imae T. Polysaccharides as a template for silicate generated by sol–gel processes //Journal of colloid and interface science. – 2005. – T. 285. – №. 2. – C. 574-580.
252. Sergeev A. et al. 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. – T. 213. – C. 186-191.
253. Voznesenskiy S. S. et al. Laser-induced photodynamic effects at silica nanocomposite based on cadmium sulphide quantum dots //Optics express. – 2014. – T. 22. – №. 2. – C. 2105-2110.
254. Huang L. et al. Photorefractivity in a bi-functional polymer nanocomposites sensitized by CdS nanoparticle //Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2010. – T. 25. – №. 4. – C. 550-554.
255. Hariharan P. Optical interferometry //New York: Academic Press, 1985. – 1985. – T. 1.
256. Feigin L. A., Svergun D. I. Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering. – New York : Plenum Press, 1987. – C. 59-104.
257. Konarev P. V. et al. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis //Journal of Applied Crystallography. – 2003. – T. 36. – №. 5. – C. 1277-1282.

258. Svergun D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria //Journal of Applied Crystallography. – 1992. – Т. 25. – №. 4. – С. 495-503.
259. Svergun D. I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing //Biophysical journal. – 1999. – Т. 76. – №. 6. – С. 2879-2886.
260. Galkina A. N., 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.
261. 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. Том I. Январь, 2014, с.77-85.
262. Voznesenskiy S.S., Kulchin Y.N., Sergeev A.A., Galkina A.N., Shchipunov Y.A., Postnova I.V. Photoabsorption and Photorefractive at Nanocomposite Structure Based on Quantum Dots Embedded at Silica Matrix. / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18, 2014, Moscow, Russia, C.943
263. 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), July 13-18, 2014, Moscow, Russia, C.513.