



## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ХЕМОСЕНСОР, ОСНОВАННЫЙ НА АНИЗОТРОПИИ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА

А.Кучьянов, к.ф.-м.н., [aleks@iae.nsk.su](mailto:aleks@iae.nsk.su),  
А.Плеханов, д.ф.-м.н., [fractal@iae.nsk.su](mailto:fractal@iae.nsk.su),  
П.Чубаков, [chubakov@iae.ngs.ru](mailto:chubakov@iae.ngs.ru),  
Институт Автоматики и ЭлектрOMETрии СО РАН,  
<http://www.iae.nsk.su>,  
Е.Списсер, [helene.spisser@institutoptique.fr](mailto:helene.spisser@institutoptique.fr),  
Институт оптики, Франция,  
[www.institutoptique.fr](http://www.institutoptique.fr)

Использование фотонных кристаллов в качестве сенсоров основано на изменении их спектральных характеристик при воздействии различных аналитов. Однако необходимость применения спектральных приборов сдерживает широкое распространение таких сенсоров из-за высокой стоимости и сложности. Новый подход, связанный с недавно обнаруженной нами асимметрией в деформации решетки фотонных кристаллов вследствие капиллярной конденсации газов полярных молекул стал основой для создания дешевых, высокочувствительных, быстродействующих хемосенсоров, не требующих использования спектральных приборов. Наиболее сильно этот эффект проявляется с газообразным аммиаком. Чувствительность такого сенсора составляет единицы частей на миллион (ppm) при временном отклике на нарастание концентрации менее 200 мс.

**Ф**отонные кристаллы (ФК) представляют интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для различных приложений. Благодаря своим свойствам (высокая внутренняя поверхность, небольшой размер, высокая чувствительность и стойкость в агрессивных средах) кремнеземные фотонные кристаллы (ФК) предоставляют качественно новые возможности для оптических методов обнаружения жидких

## HIGH-SENSITIVITY, SELECTIVE, OPTICAL CHEMOSENSOR BASED ON PHOTONIC CRYSTAL LATTICE DEFORMATION ANISOTROPY

A. Kuchyanov, *Cand.Sc.(Phys-Math.)*,  
[aleks@iae.nsk.su](mailto:aleks@iae.nsk.su),  
A. Plekhanov, *Cand.Sc.(Phys-Math.)*,  
[fractal@iae.nsk.su](mailto:fractal@iae.nsk.su),  
P. Chubakov, [chubakov@iae.ngs.ru](mailto:chubakov@iae.ngs.ru),  
*Institute of Automation and Electrometry, RAS Siberian Branch*,  
<http://www.iae.nsk.su>,  
H. Spisser, [helene.spisser@institutoptique.fr](mailto:helene.spisser@institutoptique.fr),  
*Institut d'Optique graduate school, France*,  
[www.institutoptique.fr](http://www.institutoptique.fr)

The use of photonic crystals as sensors is based on the change of their spectral characteristics on their exposure to various analytes. However, the necessity to use spectral instruments restrains the spreading of such sensors because of their high cost and complexity. A new approach based on a recently-discovered asymmetry in deformation of the photonic crystals lattice allowed to create cheap, high-sensitivity and fast chemosensors which do not require involvement of spectral instruments. This effect shows itself most strongly in gaseous ammonia. The sensitivity of such sensor is several parts per million (ppm), while the response to an increase in concentration is less than 200 msec.

**P**hotonic crystals (PC) are of much interest from both the fundamental viewpoint and from the viewpoint of their possible applications. Owing to their properties (high interior surface, small size, high sensitivity and resistance in aggressive environment) silicon photonic crystals (PC) provide qualitatively new opportunities for optical methods of liquid and gaseous substance detection for a wide range of applications. There is a great need for portable, cheap and reliable gas sensors in various industries and in biomedical areas [1]. But gas sensors that meet all these requirements are not readily available today. While selective sensors are usually large in size and costly, small and

и газообразных веществ в широком диапазоне применений. Отмечается большой интерес к портативным, дешевым, быстрым и надежным датчикам газа в ряде промышленных и биомедицинских областей [1]. Тем не менее, датчики газа, удовлетворяющие всем этим требованиям, сегодня едва доступны. В то время как селективные датчики имеют обычно большие размеры и высокую стоимость, компактные и недорогие датчики, как правило, менее селективны или менее чувствительны [2, 3].

Многочисленные применения сенсоров на ФК основаны на измерении спектрального положения пика фотонной запрещенной зоны в зависимости от заполнения пор различными веществами. Эти изменения вызваны либо изменением эффективного показателя преломления ФК, либо изменением постоянной решетки [4]. Важно отметить, что в большинстве случаев контроль за изменением этих оптических свойств происходит при условии, что свет падает из воздуха в ФК.

При падении света из стеклянной подложки в ФК возникают новые особенности. Угловой спектр света, отраженного от границы стекло-ФК, складывается из нескольких составляющих (рис.1). Это – спектр, обусловленный дифракцией при отражении от решетки пограничного слоя ФК из монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК), а также спектр брэгговского отражения от кристаллических плоскостей, расположенных под углом  $60^\circ$  к плоскости подложки (стоп-зона). Необходимо отметить, что в том случае, когда свет направляется в ФК из воздуха даже при угле падения, близком к  $90^\circ$ , отраженный от этих плоскостей свет не выходит из ФК, испытывая полное внутреннее отражение. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что описанный в настоящей работе эффект ранее не наблюдался.

В отраженном от границы стекло-ФК свете на фоне равномерного спектрально-углового распределения наблюдается пик интенсивности, связанный со стоп-зоной (рис.2).

Недавно нами обнаружено [5], что при заполнении пор ФК парами полярных молекул аммиака максимум углового распределения отраженного света смещается на  $5^\circ$  (т.е. 10 нм по спектру длин волн). Важно отметить, что этот сдвиг можно легко наблюдать, фиксируя угловое положение максимума пика отражения, не прибегая к спектральным приборам. Природа этого эффекта, на наш взгляд, заключается в следующем.

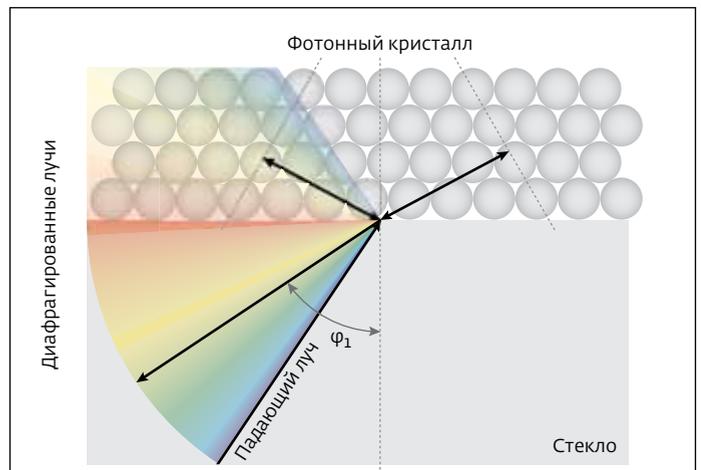


Рис.1. Ход лучей на границе стекло-ФК

Fig. 1. Ray course at the glass-photonic crystal interface

low-cost sensors are usually less selective and less sensitive [2-3].

Numerous applications of PC-based sensors are based on the measurement of the forbidden photonic zone peak position depending on the pores filling with various substances. Such changes are caused either by changes of the photonic crystal effective refractive index or change of the lattice parameter [4]. It is important to note that, in most cases, changes in these optical properties are controlled if the light impinging into the photonic crystal comes from air.

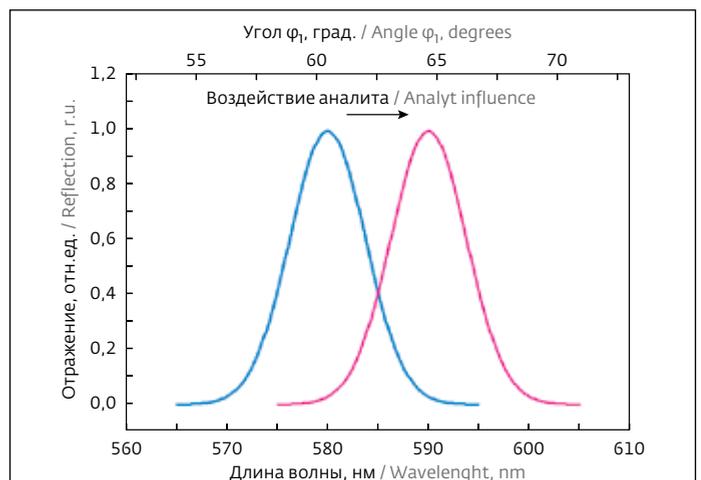
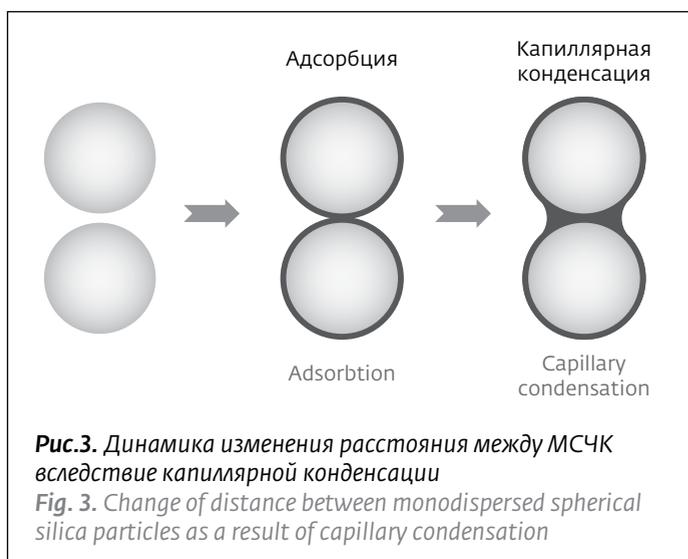


Рис.2. Угловой спектр света, отраженного от границы стекло – ФК до и после воздействия аналита

Fig. 2. Angular spectrums of the light reflected from the glass-photonic crystal interface before and after the effect of analyte

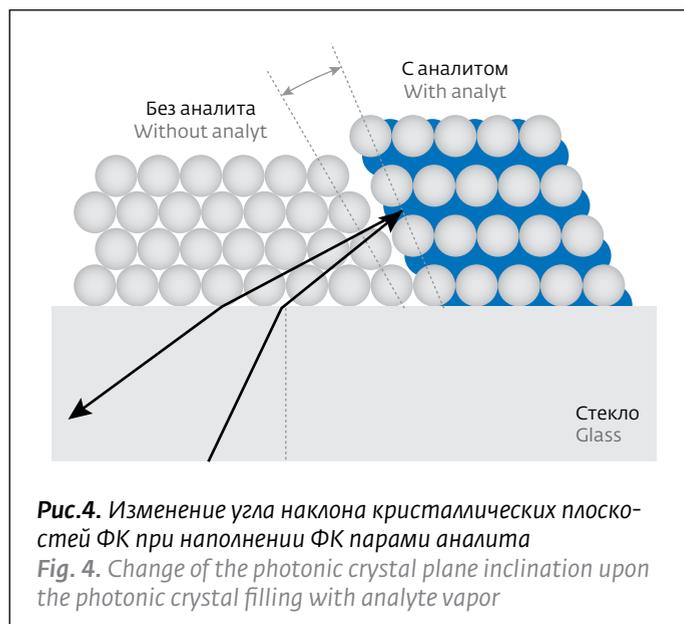


Во-первых, заполнение свободного пространства между МСЧК каким-либо газом не может привести к значительному сдвигу максимума спектра из-за изменения показателя преломления. Можно определить, что при заполнении пор ФК вместо воздуха (показатель преломления  $n=1,00028$ ), например, аммиаком ( $n=1,000375$ ), длина волны стоп-зоны отраженного от ФК света изменяется всего на 0,0074 нм. Вероятнее всего, наполнение пор ФК парами некоторых молекул приводит к изменению постоянной решетки ФК. Рассмотрим причины, способные привести к такому изменению.

Известно, что силоксановые (Si-O-Si) и силанольные (Si-OH) группы присутствуют на поверхности наночастиц кремнезема [6]. Предельная их плотность может достигать 5 ОН-групп/нм<sup>2</sup>. Наличие мобильного атома водорода в полярных гидроксильных группах приводит к эффективному взаимодействию с молекулами газа и жидких фаз двумя способами. По этой причине вода и аммиак, как наиболее полярные молекулы, проявляют сильные электростатические взаимодействия и формирования сильных водородных связей с поверхностью диоксида кремния с высокой вероятностью образования монослоев или кластерных островковых пленок на поверхности наночастиц. Неполярные молекулы, например четыреххлористого углерода, не способны образовывать водородные связи и почти не взаимодействуют с поверхностью диоксида кремния. Действительно, эксперименты показывают, что максимальный спектральный сдвиг стоп-зоны ФК наблюдается под действием паров воды или аммиака. Гораздо меньший спектральный сдвиг

When light comes from the glass substrate, the photonic crystal acquires different properties. The angular spectrum of the light reflected from the glass-photonic crystal interface consists of several components (See Figure 1). Such a spectrum results from diffraction of the light reflected from the monodispersed spherical silica particles-photonic crystal interface, it is also a spectrum of the Bragg reflection from crystal faces located at an angle of 600 to the substrate plane (stop zone). It should be mentioned that, in cases when light comes into the photonic crystal from air and an angle of incidence is close to 900, the light reflected from these planes does not come out of the photonic crystal, exhibiting total internal reflection. Apparently, that is why the phenomenon described in this paper has never been observed before.

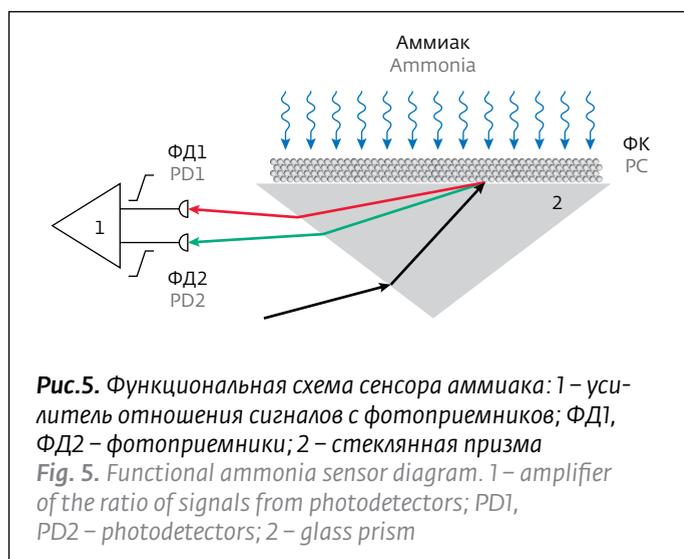
The intensity peak related to the stop zone is observed in the light reflected from the glass-photonic crystal interface against the background of the uniform spectral-angular distribution (See Figure 2). We have recently discovered [5] that when photonic crystal pores are filled with polar molecules of ammonia vapor, the maximum of angular distribution of the reflected light is shifted by 5° (i.e. by 10 nm along the wavelengths spectrum). It is important to note that that shift can be observed easily and the angular position of the reflection peak maximum can be registered without any spectral instruments. In our opinion, the nature of this phenomenon consists in the following:



наблюдается для паров этанола и изопропилового спирта и отсутствует для паров четыреххлористого углерода; это наблюдение соответствует убывающей последовательности дипольных моментов этих молекул [7]. Следует отметить, что выявленная селективность может быть повышена за счет контролируемой химической модификации поверхности наночастиц кремнезема в качестве носителя.

Адсорбция молекул аналита на поверхности МСЧК приводит к капиллярной конденсации [8], т. е. втягиванию молекул в область пространства между МСЧК и их сжижению, в результате которого происходит их раздвигание (рис.3). Кроме того, нами обнаружено экспериментально, что такое изменение происходит только поперек пленки ФК. Рис.4 иллюстрирует, как изменение расстояния между МСЧК только в поперечном направлении может привести к изменению наклона кристаллических плоскостей  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$  и, как следствие, к смещению пика углового распределения выходного излучения. Вследствие эффекта контракции этот эффект обратим.

Известен эффект набухания полимерного ФК с внедренным в него гидрогелем [9]. В данном

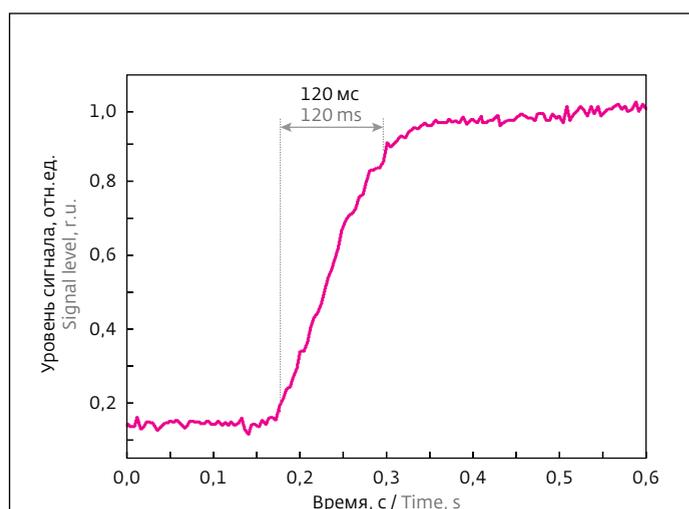


First, filling of the free space between the monodispersed spherical silica particles and any gas cannot result in a significant shift of the maximum of the spectrum owing to a change of the index of refraction. It can be determined that the filling of the photonic crystal with, for instance, ammonia (refraction index  $n = 1.000375$ ) instead of air (refraction index  $n = 1.00028$ ), the

случае равномерно набухает весь объем МСЧК, и, как следствие, меняется постоянная решетки ФК. Наиболее вероятно, что при этом не должна наблюдаться анизотропия деформации ФК. В нашем случае аналит находится главным образом на поверхности МСЧК.

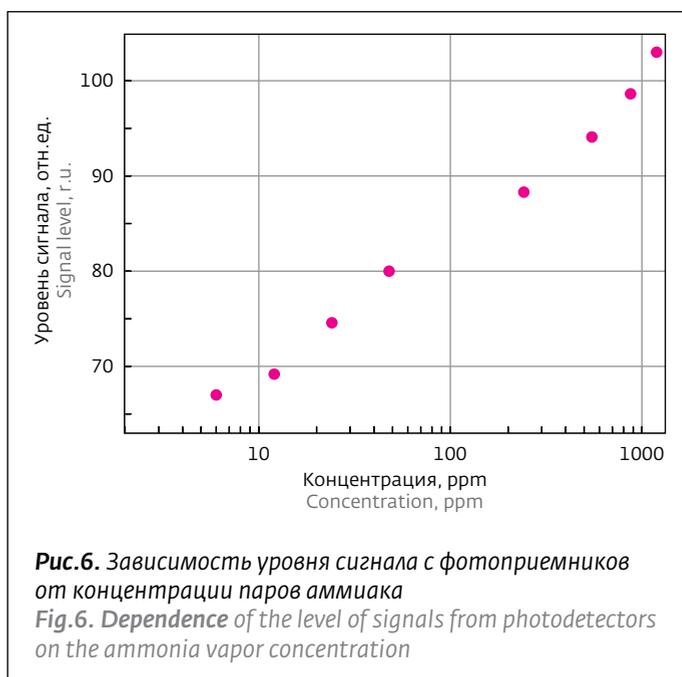
Пленка ФК была изготовлена известным методом подвижного мениска из суспензии МСЧК диаметром 260 нм [10]. Толщину пленки определяли 15–30 слоев МСЧК. ФК-пленка, выращенная таким методом, обладает минимальным количеством дефектов на большой площади. Размер пленки достигал 15×25 мм. Призма была применена в качестве подложки для обеспечения широкого спектра углов падения на границу стекло-ФК, так как изучаемый эффект наблюдался для углов падения больше 40°. Граница роста пленки на поверхности стеклянной призмы выбиралась параллельно плоскости падения света.

Нами была проведена экспериментальная проверка анизотропии изменения расстояния между МСЧК, составляющими ФК, при капиллярной конденсации. Для доказательства неизменности расстояния между сферами вдоль пленки в качестве осветителя использовался узкополосный лазерный луч с длиной волны, не совпадающей со стоп-зоной ФК. В этом случае в угловом спектре отраженного света присутствуют только компоненты, зависящие от дифракции на первом слое МСЧК, расположенных вдоль пленки ФК. При воздействии аналита



**Рис.7.** Временной отклик сенсора на нарастание концентрации аммиака

*Fig. 7. The sensor's time of response to increase of the ammonia concentration*

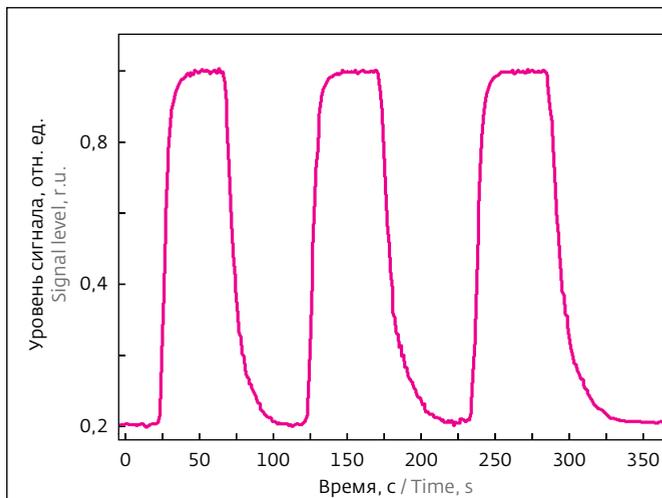


**Рис.6.** Зависимость уровня сигнала с фотоприемников от концентрации паров аммиака

*Fig. 6. Dependence of the level of signals from photodetectors on the ammonia vapor concentration*

wavelength of the stop zone of the light reflected from the photonic crystal changes by only 0.0074 nm. Most probably, the filling of photonic crystal pores with vapors consisting of some molecules results in the change of the photonic crystal lattice parameter. Let us consider the causes that may result in such change.

It is known that the siloxane (Si-O-Si) and silanol (Si-OH) groups are present on the surface of silica nanoparticles. [6] Their ultimate density may run as high as five OH groups/nm<sup>2</sup>. The presence of a mobile hydrogen atom in polar hydroxyl groups results in effective interaction with gas molecules and liquid phases in two ways. For this reason, water and ammonia, as the most polar molecules, exhibit strong electrostatic interactions and strong hydrogen bonds with the silicon dioxide surface, with a high probability of formation of monolayers or cluster discontinuous films on the surface of nanoparticles. Non-polar molecules, such as, for instance, carbon tetrachloride, are unable to form hydrogen bonds and scarcely interact with the silicon dioxide surface. In fact, experiments show that the maximum spectral shift of the photonic crystal stop zone is observed under the effect of the water or ammonia vapor. Much smaller spectral shift was observed under the effect of the ethanol or isopropyl alcohol vapor, and it was absent in case of carbon tetrachloride. This observation is consistent with the decreasing sequence of dipole moments of these molecules [7]. It should be noted



**Рис.8.** Реверсивность отклика сенсора при наполнении аммиаком

**Fig. 8.** Sensor response reversibility during its filling with ammonia

угловое положение спектра лазерного излучения не изменялось, что говорит о неизменности расстояния между МСЧК вдоль пленки ФК.

Изменение расстояния между МСЧК поперек пленки ФК проявлялось в изменении интерференционного спектра Фабри-Перо, создаваемого на тонкой пленке ФК. Экспериментальная схема оптико-химического сенсора приведена на рис. 5. Отраженный на границе стекло-ФК свет поступает на два фотоприемника (ФД2), расположенные под углами, соответствующими подъему и спаду кривой на рис.2. Наполнение ФК аммиаком приводит к угловому смещению максимума кривой и изменению уровней сигнала с фотоприемников. Эти сигналы поступают на усилитель отношения. Такая схема измерения позволяет исключить колебания интенсивности падающего света и увеличить сигнал отклика системы. При использовании узкополосного лазера в качестве источника света угловая ширина кривой на рис.2 составляет  $1,5^\circ$ . Столь высокая крутизна изменения сигнала определяет высокую чувствительность сенсора. Влажность учитывается как постоянный параметр.

На рис.6 приведена зависимость уровня сигнала фотоприемников от логарифма концентрации аммиака. Минимальный уровень чувствительности к парам аммиака составил около нескольких частей на миллион (ppm), а максимальный – более 1000 ppm.

На рис.7 приведен временной отклик сенсора на быстрое нарастание концентрации аммиака.

that the selectivity revealed may be enhanced through the controlled chemical modification of the surface of silica nanoparticles as a carrier.

The adsorption of the analyte molecules on the monodispersed spherical silica particles surface results in capillary condensation [8], i.e. the drawing of molecules into the space between monodispersed spherical silica particles and their liquefaction, as a result of which their expansion occurs (See Figure 3). Moreover, we have observed that such changes take place only across the photonic crystals film. Figure 4 shows how crosswise change of the distance between monodispersed spherical silica particles may result in the change of inclination of crystal planes ( $\bar{1}11$ ),  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$  and, as a result, shift of the angular distribution peak of the outgoing emission. Owing to the contraction effect, this effect may be reversible.

Also well-known is the effect of swelling of a photonic crystal with hydrogel injected into it [9]. In such case, the entire volume of swells in the monodispersed spherical silica particles, and the photonic crystal parameter change, as a result. Most probably, anisotropy of the photonic crystal deformation must not be observed in this case. In our case, the analyte is present mostly on the surface of monodispersed spherical silica particles.

The photonic crystals film was made using the well-known mobile meniscus method out of with a diameter of 260 nm [10]. The film thickness was 15 to 30 layers of monodispersed spherical silica particles. The photonic crystals film grown by such method has the minimum number of defects for a large area. The film size reached 15x25 mm. A prism was used as a substrate for a purpose of a wide spectrum of angles of incidence on the glass-photonic crystal interface because the effect under investigation was observed only at angles of incidence greater than  $40^\circ$ . The film growth boundary on the surface of the glass prism was selected to be in parallel with the plane of light incidence.

We carried out an experimental check of the anisotropy of the change of the distance between the monodispersed spherical silica particles forming the photonic crystal during capillary condensation. To prove the constancy of the distance along the film, a narrow-band laser beam with a wavelength non-coincident with the photonic crystal stop zone was used as an illuminator. In this case, the angular spectrum of



В этом эксперименте струя воздуха с парами аммиака с резким перепадом концентрации аммиака направлялась на поверхность пленки ФК. Время реакции исследованного сенсора составило 120 мс при времени восстановления около 10с. На рис.8 показана динамика восстановления сенсора ФК в течение нескольких циклов наполнения аммиаком и прокачки чистого воздуха. Все тесты выполняются при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что наполнение пор ФК полярными молекулами приводит к увеличению расстояния между МСЧК только поперек пленки ФК вследствие капиллярной конденсации. Такая асимметричная деформация вызывает наклон кристаллических плоскостей ФК, от которых отражается луч, падающий на границу раздела стекло-ФК. Изменение угла отраженного луча фиксируется фотоприемниками в виде сигнала, пропорционального концентрации.

Низкая стоимость и простота изготовления датчиков, отклик которых можно легко наблюдать, не прибегая к спектральным приборам, представляются очень привлекательными. Чувствительность обнаружения может быть значительно улучшена с помощью лазера с узким спектром в качестве источника света.

Функционализация поверхности кремнеземных МСЧК открывает возможности создания сенсоров других газов, использующих описанный нами принцип, позволяющий отказаться от использования дорогостоящих спектральных приборов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Tran V. H., Chan H. P., Thurston M., Thomas P. Jackson P., Lewis C., Yates D., Bell G.** Breath analysis of lung cancer patients using an electronic nose detection system. - *IEEE Sens. J.*, 2010, v.10, № 9, p.1514-1518.
2. **Wang X., Miura N., Yamazoe N.** Study of WO<sub>3</sub>-based sensing material for NH<sub>3</sub> and NO detection. - *Sens. Actuators B Chem.*, 2000, v.66, №1-3, p. 74-76.
3. **Winquist F., Spetz A., Lundstrom I., Danielsson B.** Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor. - *Anal. Chim. Acta.*, 1984, v.164, p. 127-138.
4. **Galisteo-López J. F., Ibisate M., Sapienza R., Froufe-Pérez L. S., Blanco Á., López C.** Self-assembled photonic structures. - *Adv.*

the reflected light contains only the components which depend on the diffraction on the first layer, which are located lengthwise the photonic crystals film. On exposure to the analyte, the angular position of the laser emission did not change, which indicates the constancy of the distance between the monodispersed spherical silica particles located lengthwise of the photonic crystals film.

The change of the distance between the monodispersed spherical silica particles located crosswise the photonic crystals film was shown in the change of the Fabry-Perot interference spectrum produced on the thin photonic crystals film.

The experimental optical-chemical sensor arrangement is presented in Figure 5. The light reflected from the glass-photonic crystal interface comes to two photodetectors located at the angles consistent with the respective rise and dip of the curve shown in Figure 2. The filling of the photonic crystals with ammonia results in the shift of the curve peak and change of the levels of signals from photodetectors. The signals then come to the amplifier of the ratio. Such measurement arrangement makes it possible to exclude incident light intensity oscillations and increase the system's response signal. When the narrow-band laser is used as a source of light, the angular width of the curve shown in Figure 2 is 1.50. It is the so high steepness of the signal change that determines the sensor's high sensitivity. Humidity is taken into account as a constant parameter.

Dependence of the photodetectors' signal levels on the ammonia concentration logarithm is shown in Figure 6. The minimum level of sensitivity to the ammonia vapor was approximately several parts per million (ppm), while the maximum level was greater than 1000 ppm.

The sensor's time of response to rapid increase of the ammonia concentration is shown in Figure 7. In this experiment, an air stream with the ammonia vapor with a sudden drop of ammonia concentration was directed to the surface of the photonic crystals film. The response time of the examined sensor was 120 msec., with a recovery time of about 10 msec. The photonic crystal sensor recovery dynamics during several cycles of its filling with ammonia and clean air pumping is shown in Figure 8. All the tests were carried out at atmospheric pressure and at indoor temperature.



- Mater., 2011, 23, № 30, p. 69.
5. **Плеханов А.И., Кучьянов А.С., Заболотский А.А.** Особенности проявления стоп-зоны в спектре дифрагированного на границе стекло – опал света. – Письма в ЖЭТФ, 2009, т. 90, вып. 8, с. 617–620.
  6. Химия привитых поверхностных соединений /Под ред. Лисичкина Г.В. – М.: Физматлит, 2008.
  7. **Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.** Краткий справочник по химии. – Киев: Изд АН УССР, 1962.
  8. **Yang, H. T., Jiang, B., Jiang, P.** Vapor Detection Enabled by Self-Assembled Colloidal Photonic Crystals. – Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 370, p. 11–18.
  9. **Goponenko A.V., Asher S.A.** Modeling of stimulated hydrogel volume changes in photonic crystal Pb<sup>2+</sup> sensing materials. – JACS, 2005, v.127, № 30, p. 10753.
  10. **Vlasov Y.A., Bo X.-Z., Sturm J. C., Norris D. J.** On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. – Nature, 2001, v.414, № 15, p. 298–293.

Thus, the results of our research show that the filling of the photonic crystal pores with polar molecules results in an increase of the distance between the monodispersed spherical silica particles only crosswise the photonic crystals film as a result of the capillary condensation. Such asymmetrical deformation results in an inclination of the crystal planes of the photonic crystals of which the beam falling on the glass-photonic crystal interface is reflected. The change of the reflected beam angle in the form of a signal proportional to the ammonia concentration is registered by the photodetector.

The low cost of production of sensors whose response can be easily observable without the use of spectral instruments is a very attractive feature. Their detection sensitivity can be significantly increased with the help of a laser with a narrow spectrum as a source of light.

The functionalization of the surface of the silicious monodispersed spherical silica particles offers possibilities for the making of other gas sensors using the operation principle we described. This also makes it possible to stop using expensive spectral instruments.