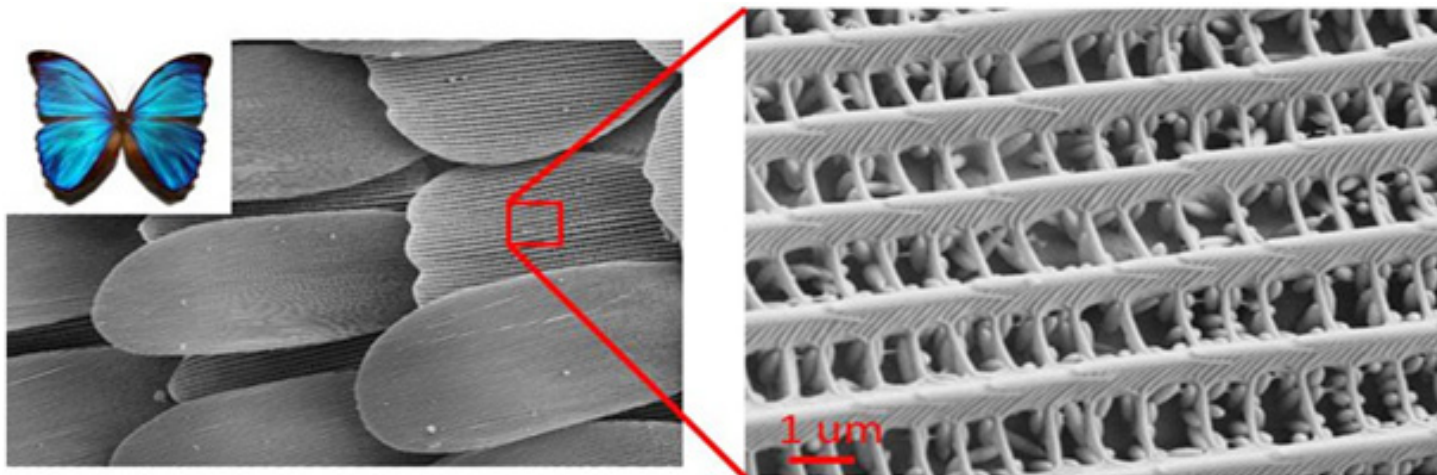


Фотонните кристали – технология от природата за приложение в медицината

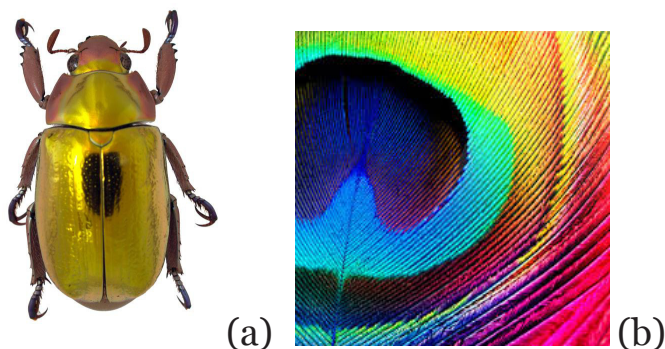
Автори: Катерина Лазарова и Цветанка Бабева
Институт по оптически материали и технологии – БАН

Фотонните кристали са технология създадена от природата и намерила приложение в живота на хората по най-различни начини. В света на животните едни от най-невероятните окраски се дължат не на природно багрило, а на определена структура. Един от най-ярките представители на пеперудите е *Morpho didius*.

Със синята си украска тя може да се мери по красота както с пауна и неговите пера, така и с други представители на насекомите, като златния скарабей.



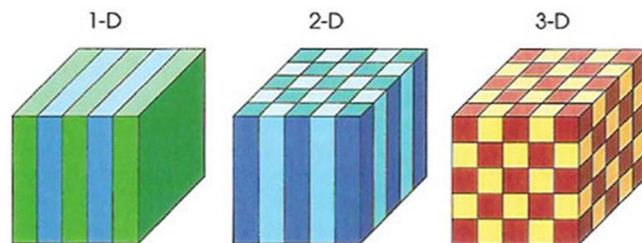
Фиг.1 Синя пеперуда *Morpho didius* и структура на крилата



Фиг.2 Златен бръмбар *Chrysina resplendens* (a) и перо на паун *Pavo cristatus* (b)

Уникалните цветове на тези животни се дължат на периодичната пореста структура, изграждаща техните тъкани, с размери на порите от порядъка на нанометри ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). При попадане на светлина върху тях падащата светлина се отразява многократно от последователните слоеве, което води до интерференция, зависеща от редица параметри, например, дължината на вълната, ъгъла на падане и периода на структурата. Така за някои дължини на вълната се получава силно отражение, вследствие на което обектът се наблюдава в ярък, наситен цвят, наречен “структурен цвят”, защото зависи от структурата, а не е следствие от наличие на багрило, например.

Фотонните кристали могат да бъдат дефинирани като структури, в които диелектричната константа (респективно показателя на пречупване) се променя периодично в една, две или всичките три ортогонални посоки или иначе казано са структури от редуващи се слоеве на два материала с различни показатели на пречупване, което води до периодична промяна на показателя на пречупване (фиг. 3).



Фиг. 3 Схематично представяне на фотонните кристали, в които диелектричната константа се променя в 1 (1D), 2 (2D) или всичките 3 ортогонални посоки (3D)

Фотонните кристали са обект на силен изследователски интерес поради разнообразните възможности за приложението им. Използването им като сензори с оптична детекция, например, е едно от многобройните им съвременни приложения. То е определено от добре дефинираните им физични характеристики като отражение/пропускане и високи нива на чувствителност, което води до много точни граници на детекция, както и поради добрата работа на сензорите във видимия диапазон. Принципът им на действие се основава на факта, че спектрите им на отражение и пропускане зависят силно от показателите на пречупване на градивните материали и периода на решетката. Когато фотонните кристали са изградени от материали, променящи се при излагане на различни стимули (пари на детектираното вещество, температура, налягане, натиск, промяна на РН и др.) те могат да се използват като съответните сензори, защото ще променят оптичните си свойства.

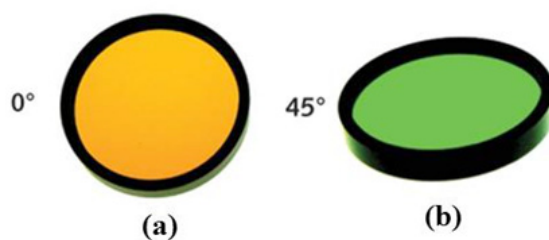
Една от целите на разработването в момента едномерни фотонни криста-

ли в Института по Оптически Материали и Технологии - БАН е създаването на сензор, който да намери приложение в медицината за мониторинг на нивото на ацетон в дъха на пациенти с цел откриване на диабет в ранен стадий. От древността още е известно, че при различни заболявания в дъха на пациента се отделят различни вещества, които при здрав човек са в по-малки количества или не се отделят въобще. При наличие на диабет в дъха на човека се отделя ацетон с концентрация от 1.7 ppm до 3.7 ppm, докато при здрав човек тези стойности са около 5 пъти по-малки и варират между 0.3 ppm и 0.8 ppm. Принципа на работата на сензора се основава на промяната на цвета му при попадане на детектираното вещество (ацетона от дъха на човека) върху него, което се дължи на промяна на показателя на пречупване на слоевете. Това дава възможност за проследяване на промяната на количеството ацетон в дъха на пациенти с диабет бързо, евтино и много лесно. В момента най-разпространения метод за установяване на заболяването е чрез лабораторен анализ на кръв от пациента.

Когато се използва технологията на фотонните кристали, размерите на самите сензори са много малки и измерванията са възможни чрез събиране на падащата, отразената или пропуснатата светлина в оптични влакна, показване на данните чрез дисплей, което позволява анализирането им дори от разстояние или просто наблюдение. За всяка технология за детекция, за да бъде използвана в дългосрочен

план, е важно да се помисли за икономическата ефективност на продукта и надеждността на измерванията в сравнение с други съществуващи техники. Контролирането и манипулирането на разпространението на светлината е една от най-активните области на научните изследвания в оптиката и оптоелектрониката.

Един от основните проблеми за решаване е факта, че при различен ъгъл на наблюдение цвета на едномерните структури се мени, защото при наблюдение под по-голям ъгъл ивицата им на високо отражение се измества към по-малки дължини на вълните. По този начин се получава, така че ако сензорът е жълт при наблюдение от позиция, перпендикулярно на него, т.е при 0° (фигура 4a), то при преместване на наблюдателя малко встрани, т.е при 45° (фигура 4b), сензорът променя цвета си към зелен само защото наблюдателя е сменил ъгъла на наблюдение, а не защото концентрацията на детектираното вещество в околната среда се е променила.



Фиг.4 Промяна на цвета на едномерна периодична структура при наблюдение под различни ъгли : а) 0° и б) 45° .

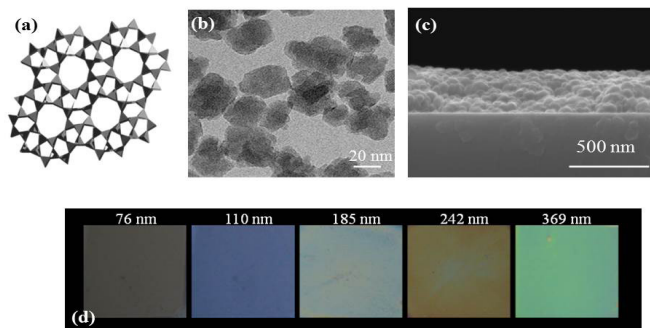
За правилното функциониране на сензора е необходимо да може да се

проследи промяната на цвета вследствие на наличието на детектираното вещество (ацетон или др), а не поради ъгъла на наблюдение. За решаването на този проблем спомага една от най-забележителните характеристики на едномерните фотонни кристали - че ако са подходящо конструирани, разпространението на светлината може да е забранено за всички посоки. Това означава, че светлината е изцяло отражена независимо от посоката и поляризацията си (многопосочно отражение), т.е наблюдавайки образеца под различни ъгли се вижда един и същи цвят. Доказано е, че ако оптичният контраст (разликата в показателите на пречупване между слоевете) и броя на слоевете са достатъчно големи, може да се постигне многопосочно отражение.

Като чувствителен и преобразователен елемент на разработвания сензор се използват тънки слоеве от наноразмерни зеолити, които променят ефективния си показател на пречупване при адсорбция на газа или течността, която се анализира. Зеолитите или т.нар молекулни сита са порести кристални материали, чийто пори са с еднаква форма и нанометрови размери. Зеолитите представляват алуминосиликати със структурни единици от SiO_4 и AlO_4 тетраедри които са свързани помежду си с общ кислороден атом. Зеолитите с висока степен на кристалност намират широко приложение в катализа, разделянето и йонния обмен. Кристалният характер и микропорьозността на зеолитите от друга страна, съчетани с йонообменните им

свойства, размер и форма, както и каталитичните им свойства, откриват възможност за създаването на цял нов вид интелигентни фотонни кристали с разширена функционалност, фокусирана върху адсорбционните възможности. Чрез разумно избиране на вида и състава на зеолитите е възможен контрола върху сензорните характеристики и направата на автономни оптични устройства, като например сензори за влажност и анализатори на дъха.

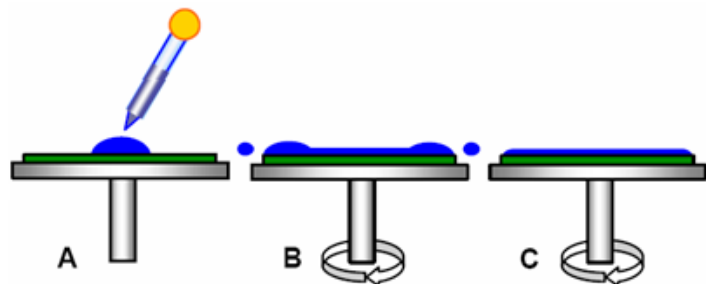
По-долу са показани примерна структура и форма на порите на зеолит с MFI-тип кристална структура, (фиг. 5a), изображение на нанозеолити (фиг. 5b) и профил на тънък слой (фиг. 5c), получени чрез трансмисионен и сканиращ електронен микроскоп и снимки на тънки слоеве от нанозеолити с различни дебелини (фиг. 5d).



Фиг.5 Структура и форма на порите на зеолит с MFI-тип кристална структура (a), изображение на нанозеолити (b) и профил на тънък слой (c), получени чрез трансмисионен и сканиращ електронен микроскоп и снимки на тънки слоеве от нанозеолити с различни дебелини (d).

За постигане на необходимия за работата на сензора оптичен контраст, зеолитните слоеве се комбинират с метални оксиди, например ниобиев, танталов или ванадиев пентаоксид, получени по метода зол-гел, които за разлика от зеолитните слоеве са с висок показател на пречупване. Зол е стабилна дисперсия на колоидни частици или полимери в разтворител. Частиците могат да бъдат аморфни или кристални. Идеята на зол-гел синтеза е да се „разтвори“ съединение в течност за да се превърне обратно в твърдо вещество по контролиран начин. Процесът включва превръщане на мономерите в колоиден разтвор (зол), който действа като прекурсор на интегрирана мрежа (или гел) или на отделни частици или мрежови полимери. Зол-гел методите се използват за синтезиране на суспензии на колоидни метални оксиди с характеристики, които отговарят на изискванията, описани по-горе. Размера и формата на частиците се контролира чрез концентрацията на реагентите, добавения

катализатор и комплексобразуващите агенти. Използването на този метод позволява лесното получаване на слоеве с желани оптични характеристики и тяхното контролиране. Отлагането на тънки слоеве от метални оксиди по метода зол-гел, се извършва чрез центрофужно нанасяне или т.нар. метод spin-coating, показан на фиг. 6.



Фиг.6 Метода spin-coating, използван за нанасяне на тънки покрития/слоеве

Отлаганият разтвор се накапва върху предварително почистената подложка (фиг. 6А), след което тя се завърта и разтвора се разтила по повърхността ѝ, вследствие на центробежните сили (фиг. 6В). След изпарение на разтво-

БГ Наука е безплатно, защото знанието трябва да достига до всеки.

БГ Наука е електронно издание, за да може всеки българин по света да има достъп до него.

admin@nauka.bg

НАПИШИ И ИЗПРАТИ СВОЯ СТАТИЯ!

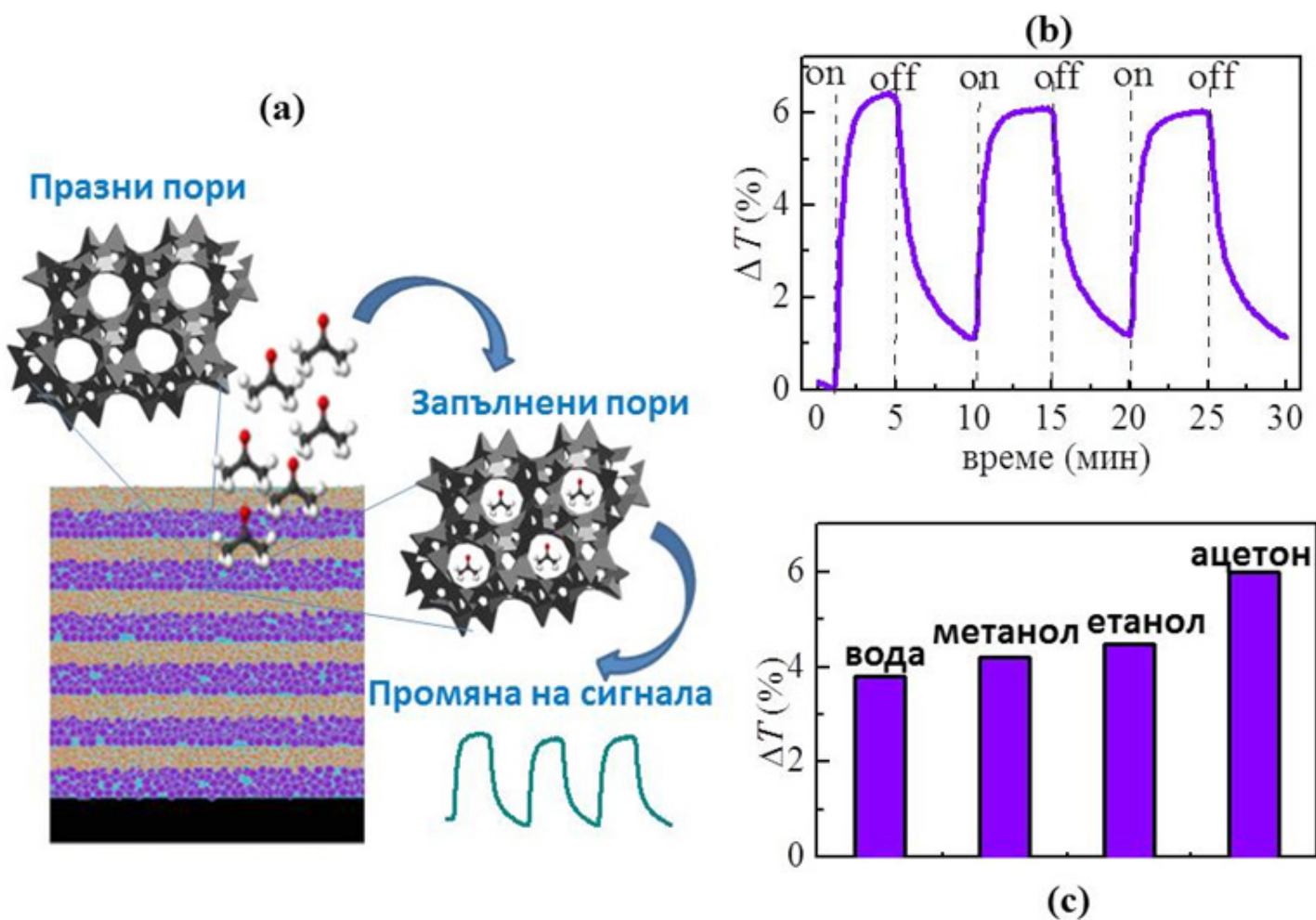
<http://nauka.bg/forum/index.php?showtopic=16174>

рителя върху подложката се формира тънък равномерен слой (фиг. 6С). Контрола върху дебелината на слоевете е от съществено значение за оптичните характеристики на сензорите. За слоеве, отложени чрез spin-coating, определена дебелина се постига чрез изменение на концентрацията на зола или на параметрите на отлагането – скорост на ротация и ускорение.

Разработваният сензор се състои от редуващи се слоеве от метален оксид и нанозеолит (фиг. 7а). В началното състояние порите на зеолита са празни и сигнала, който се измерва се приема за нула. При попадане върху сензора

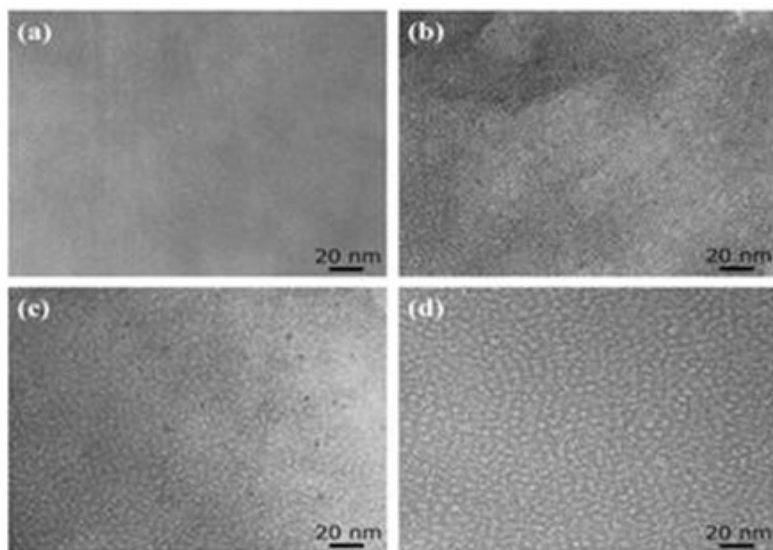
на детектираното вещество, порите на зеолита се запълват, многослойната структура изменя оптичните си свойства и измервания сигнал се изменя, като изменението е много бързо (фиг. 7b). Отклика на сензора е различен за различните разтворители, като в случая на конкретния пример е максимален за парите на ацетон (фиг. 7с).

Изследванията по осъществяване на сензора за ацетон в момента са фокусирани главно върху увеличаване на порьозността на метално-оксидните слоеве и оптимизиране на фотонната структура. По този начин се очаква да



Фиг. 7 Схематично представяне на принципа на действие на фотонна структура като сензор (а), промяна на измервания сигнал с времето при попадане на пари на ацетон (b) и отговор на сензора за пари на различни вещества (с).

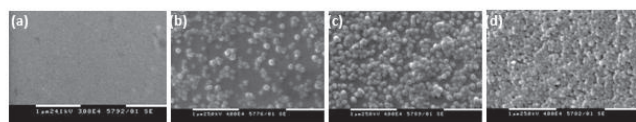
се увеличи чувствителността на сензора без да се влоши селективността му. Увеличаването на порьозността може бъде постигната чрез два подхода. Първият е използване на структуро-насочващи агенти (полимери) за получаване на мезопористи слоеве от Nb_2O_5 . Техниката е добре известна и отработена за SiO_2 . В последните години се забелязва засилен интерес и към мезопористи слоеве от TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и др. Първоначалните опити са обещаващи: вижда се, че получените слоеве са с подобрена пористост, като промяната при излагане на пари на ацетон се увеличава в сравнение с слоевете без добавен полимер (фиг. 8).



Фиг.8 Мезопорести слоеве от Nb_2O_5 с различна големина на порите, в зависимост от концентрацията на добавения полимер от 0 до 5% (a-d); промяна на измерения сигнал при излагане на слоевете на пари на ацетон като функция на концентрацията на добавен полимер (e).

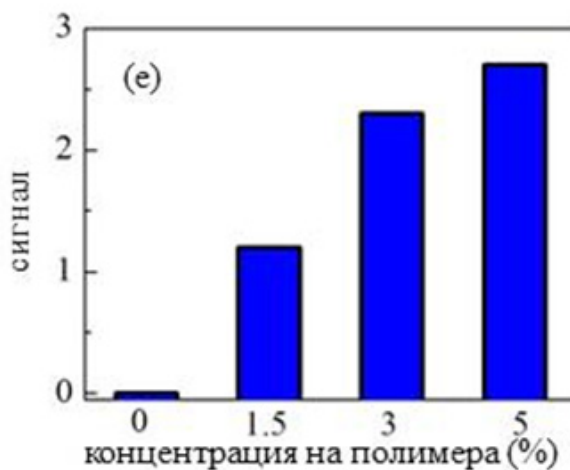
Вторият подход е дотиране на метал-

ния оксид със зеолитни нанокристали в течна фаза, което до колкото ни е известно не е правено до сега (фиг. 9).



Фиг.9 Електронно-микроскопско изображение на повърхност на слой от Nb_2O_5 с добавени зеолитни нанокристали в различно обемно отношение от 0 (a) до 1 (d)

По този начин се открива уникалната възможност за създаване на нови материали с пренастройваеми оптични свойства, което от своя страна пък ще позволи да се създадат нов тип по-



рести фотонни структури с определен профил на показателя на пречупване по дебелина (т.нар. rugate филтри). Този тип структури са в пъти по-чувствителни, в сравнение с широко използваните до сега четвърт-вълнови стекове.

Сензорните свойства на получените до момента образци са тествани при подлагане на пари на ацетон, както и

на други разтворители – етанол, метанол, хлороформ, вода. Тъй като една от най-важните характеристики на сензора е неговата селективност, той трябва да реагира най-силно на ацетон и по-слабо или въобще да не реагира на други вещества. От направените експерименти се установи, че най-голяма промяна на цвета на изследваните образци се наблюдава именно при излагане на ацетон (фигура 7с). Всички измервания се провеждат при стайна температура и при нормално атмосферно налягане, което показва резултати в реалната среда на работа на сензора.

Едно от предимствата на разработвания сензор е възможността за неговата многократна употреба, без необходимост от рециклиране или от специфична апаратура. След излагане на ацетон сензора възвръща първоначалното си състояние и готовност за работа след по-малко от 5 минути при продухване с аргон или след по-малко от 2 часа при нормални условия (стайна температура и нормално атмосферно налягане).

Като обобщение трябва да отбележим, че основното предимство на разработваното устройство е че то съчетава в себе си трите основни елемента на сензора в едно – фотонната структура

играеща ролята на сензорен елемент, зеолитните нанокристали, които образуват външното въздействие в промяна на показателя на пречупване, а сензорният дисплей е промяната на цвета на сензора. Разработваното устройство притежава висок потенциал за комерсиализация, защото е портативно, не изисква консумация на енергия, работи при стайна температура, притежава лесен начин на детекция и ниска цена.

Благодарност

Авторите изказват сърдечната си благодарност на проф. Светлана Минтова и членовете на екипа ѝ в *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie (LCS) ENSICAEN - Université de Caen – CNRS, Франция* които синтезират нанозеолитите и оказват безценна помощ в изследванията и интерпретацията на резултатите. Благодарим също и на М. Василева, М. Спасова, Б. Георгиева и Д. Карашанова от ИОМТ-БАН за участието в експериментите и характеризирането на образците.

БГ Наука е електронно издание, за да може всеки българин по света да има достъп до него.

БГ Наука е бесплатно, защото знанието трябва да достига до всеки.

www.nauka.bg