

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ВОЛОКНА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2015 г. Д. С. Агафонова^{*,**}, канд. техн. наук; А. И. Сидоров^{*,**}, доктор физ.-мат. наук; М. Г. Эттувэгыргина^{*}, студент

^{*}Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

^{**}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@qip.ru

Представленные экспериментальные результаты показывают, что использование люминесцентных многомодовых волокон в датчиках показателя преломления окружающей среды позволяет существенно увеличить их чувствительность к изменению показателя преломления среды. Эксперименты проводились с волокнами из силикатного стекла, содержащего люминесцентные центры в виде нейтральных молекулярных кластеров серебра. Причиной повышения чувствительности является то, что при захвате волокном излучения люминесцентных центров в волокне возбуждается больше мод высшего порядка, чем в случае возбуждения волноводных мод через торец волокна. Результаты численного моделирования показывают, что заметное увеличение чувствительности происходит для мод с индексом $N \geq 100$.

Ключевые слова: люминесценция, оптическое волокно, молекулярный кластер, серебро, датчик показателя преломления.

Коды OCIS: 160.2540, 160.5690, 280.4788

Поступила в редакцию 03.10.2014

Введение

Датчики, предназначенные для измерения показателя преломления окружающей среды, находят широкое применение в биологии, медицине, химической и пищевой промышленности. Для этих целей широко используются волноводные и волоконные датчики, в том числе в интегрально-оптическом исполнении. Известно большое количество разновидностей волноводных и волоконных датчиков измерения показателя преломления. К ним относятся, например, датчики на основе волноводных кольцевых и петлевых резонаторов [1–3], на основе волноводов с электромагнитной связью [4], длиннопериодных и брэгговских волоконных решеток [5, 6], волноводных интерферометров Маха–Цендера и Фабри–Перо [7, 8], на основе волокон с металлическими наночастицами [9–11] и др. Простейшим и наиболее дешевым датчиком показателя преломления является волокно, в котором волноводные моды возбуждаются во входном торце волокна, а оптический сигнал измеряется

с помощью фотоприемника на выходном торце волокна. Увеличение показателя преломления окружающей среды может приводить к нарушению условия полного внутреннего отражения некоторых типов мод. При этом эти моды трансформируются из каналируемых в вытекающие, что сопровождается уменьшением сигнала фотоприемника. Один из вариантов такого датчика описан в работе [12]. Основным недостатком подобного датчика показателя преломления является его низкая чувствительность.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности увеличения чувствительности волоконного датчика измерения показателя преломления окружающей среды за счет использования в нем люминесцентных волокон.

Методика экспериментов

В настоящее время имеется большое разнообразие стекол с люминесцентными центрами в виде молекулярных кластеров (МК) серебра [13–20], МК соединений меди [21–24],

МК и квантовых точек халькогенидов кадмия и свинца [25–28]. Из этого разнообразия в настоящей работе были выбраны силикатные стекла с нейтральными МК серебра, которые являются оптимальными по следующим параметрам: высокая химическая стойкость матрицы стекла, высокий (20–60% [29]) квантовый выход люминесценции МК серебра и спектральное совпадение полосы люминесценции МК серебра с полосой спектральной чувствительности кремниевых фотодиодов. Стекла были синтезированы в Университете ИТМО и имели следующую систему: $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NaCl}$. Многомодовые волокна диаметром 100–150 мкм вытягивались из расплава стекол непосредственно после их синтеза. В работе использовались стекла трех типов. Во-первых, стекло указанного выше состава, не содержащее МК серебра и не обладающее люминесцентными свойствами. Во-вторых, стекло с добавками Ag_2O (0,12 мол %), фотосенсибилизатора CeO_2 (0,07 мол %) и восстановителя Sb_2O_3 (0,04 мол %). Такое стекло относится к классу фототерморелактивных и, как показано в работах [13, 18], исходно содержит заряженные МК серебра Ag_p^{m+} ($p = 2-4$), обладающие слабой люминесценцией в видимой области спектра. Облучение стекла ультрафиолетовым (УФ) излучением и термообработка при температуре ниже температуры стеклования приводят к трансформации заряженных МК в нейтральные и сопровождаются существенным увеличением интенсивности люминесценции [13, 18]. В-третьих, стекло, исходно не содержащее серебра, но с добавками CeO_2 (0,07 мол %) и Sb_2O_3 (0,04 мол %). Серебро вводилось в волокно из данного стекла методом ионного обмена иона Na^+ на Ag^+ [30] из расплава смеси AgNO_3 (5 мас %) + NaNO_3 (95 мас %) при температуре 350 °С в одном случае в течение 15 мин, во втором – 18 ч. Как показано в публикации [17], при использовании данного метода ввода серебра в стекло часть серебра формирует нейтральные МК, в результате чего в приповерхностном слое стекла образуется люминесцентный слой. Необходимо отметить, что при вводе серебра методом ионного обмена происходит увеличение показателя преломления стекла [30]. Это приводит к формированию в приповерхностном слое стекла градиентного волновода.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись на спектрофлуориметре LS55 (*Perkin-Elmer*) с шагом 1 нм при

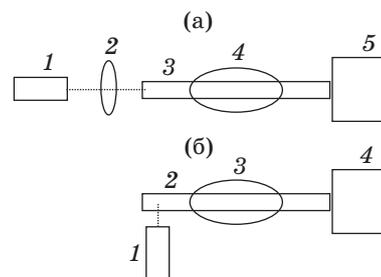


Рис. 1. Схемы экспериментов при вводе излучения в торец волокна (а) и при возбуждении в волокне люминесценции (б). а: 1 – полупроводниковый лазер (длина волны излучения $\lambda = 530$ нм), 2 – линза, 3 – волокно, 4 – капля аналита, 5 – фотоприемник. б: 1 – полупроводниковый лазер ($\lambda = 405$ нм), 2 – волокно с МК серебра, 3 – капля аналита, 4 – фотоприемник.

комнатной температуре. Для изучения влияния показателя преломления окружающей среды на оптические потери волокон использовались волокна длиной 50 мм. В качестве аналитов использовались вода (показатель преломления $n = 1,33$), глицерин ($n = 1,47$), смеси воды с глицерином в различных соотношениях и силиконовое масло ($n = 1,5$). Капля аналита длиной 15 мм помещалась на центральную часть волокна.

Для измерения оптических потерь в волокне, не обладающем люминесцентными свойствами, использовалась оптическая схема, представленная на рис. 1а, а на рис. 1б – схема для измерения оптических потерь в люминесцентных волокнах. В первом случае возбуждение волноводных мод в волокне проводилось излучением с длиной волны 530 нм через торец волокна. Во втором – возбуждение люминесценции и волноводных мод в спектральной области люминесценции осуществлялось путем облучения боковой поверхности волокна излучением с длиной волны 405 нм. Измерение оптического сигнала на выходе волокна в обоих случаях проводилось с помощью кремниевого фотодиода ФД24К, включенного в фотогальваническом режиме.

Результаты и обсуждение

На рис. 2а приведены спектры возбуждения люминесценции (кривая 1) и люминесценции (кривая 2) волокна с МК серебра. Из рисунка видно, что полоса возбуждения люминесценции занимает спектральный интервал 250–470 нм и имеет максимум в области длины волны

$\lambda = 370$ нм. Полоса люминесценции занимает спектральный интервал 450–750 нм и имеет максимум в области $\lambda = 550$ нм. На основании результатов, полученных нами ранее [14, 17, 18], а также на основании данных, представленных в работах [31–33], можно сделать вывод, что вклад в полосу люминесценции при длине волны возбуждения 360 нм вносят, в основном, нейтральные МК Ag_2 , Ag_3 и Ag_4 . На рис. 2б приведены спектры люминесценции на торцах волокон с серебром, введенным методом ионного обмена. Из рисунка видно, что при кратковременном ионном обмене излучение люминесценции, захваченное волноводом, сосредоточено, в основном, в тонком волноводном слое вблизи поверхности волокна. В случае длительного ионного обмена толщина люминесцентного

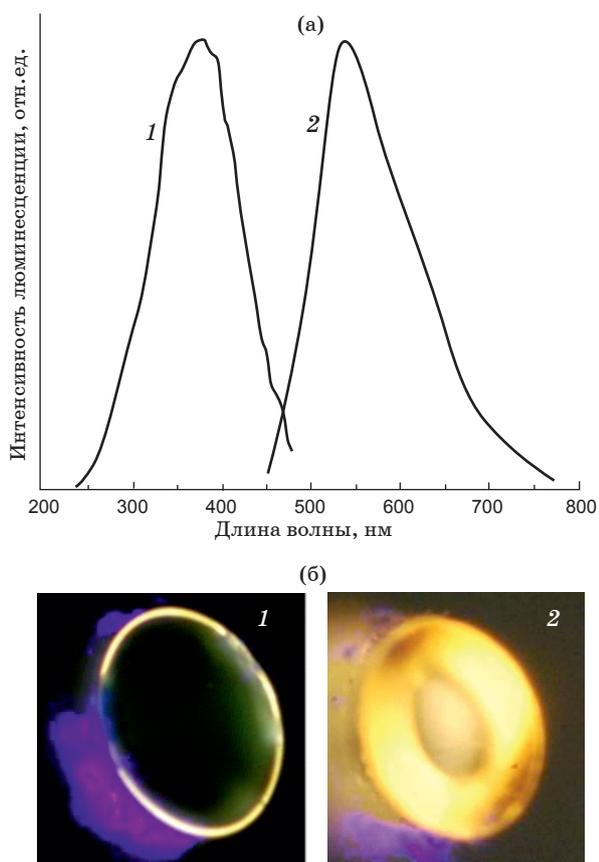


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) волокна из силикатного стекла с МК серебра. 1 – длина волны люминесценции 560 нм, 2 – длина волны возбуждения люминесценции 360 нм (а). Фотографии люминесценции торцов волокон с серебром, введенным методом ионного обмена (б). Продолжительность ионного обмена 15 мин (1) и 18 час (2). Длина волны возбуждения люминесценции 405 нм.

волноводного слоя увеличивается. Кроме того наблюдается свечение в центральной части волокна, которое возникает за счет той части излучения люминесценции, которая не была захвачена волноводным слоем.

На рис. 3 приведены зависимости сигнала фотоприемника от показателя преломления окружающей волокно среды нелюминесцентного волокна, в которое излучение вводилось через торец (кривая 1), и люминесцентных волокон (кривые 2 и 3). Из рисунка видно, что чувствительность оптических потерь к показателю преломления окружающей среды растет с увеличением показателя преломления среды. Кроме того, чувствительность люминесцентных волокон выше, чем нелюминесцентного волокна. В частности, у волокна с серебром, введенным методом ионного обмена, оптические потери в случае $n = 1,5$ в 10 раз превышают оптические потери в нелюминесцентном волокне при аналогичных условиях. Таким образом, использование люминесцентных волокон позволяет увеличить чувствительность волоконного датчика показателя преломления окружающей среды.

Очевидно, что основным механизмом увеличения оптических потерь при увеличении показателя преломления окружающей среды у всех трех типов волокон является нарушение

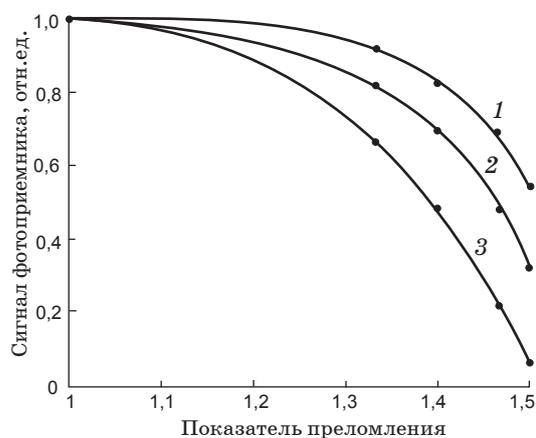


Рис. 3. Зависимости сигнала фотоприемника от показателя преломления окружающей волокно среды. 1 – волокно с возбуждением волноводных мод через торец волокна ($\lambda = 530$ нм), 2 – волокно с МК серебра, сформированными в объеме стекла при его синтезе, 3 – волокно с МК серебра, сформированными методом ионного обмена в приповерхностном слое волокна. Продолжительность ионного обмена 18 час. Длина волны возбуждения люминесценции 405 нм.

полного внутреннего отражения определенных типов волноводных мод. Рассмотрим, как влияет изменение показателя преломления среды на существование волноводных мод высшего порядка с различными индексами. Для такого анализа может быть использовано характеристическое уравнение симметричного планарного волновода со ступенчатым профилем показателя преломления (рис. 4). В случае оптических волокон круглого сечения такое приближение справедливо для случая линейно поляризованных волноводных мод (LP-мод).

Характеристическое уравнение планарного волновода для ТЕ-мод имеет вид [34]

$$\operatorname{tg}(2aq - N\pi) = \frac{(p+r)q}{q^2 - pr}, \quad p = \sqrt{\beta^2 - n_h^2 k^2},$$

$$q = \sqrt{n_c^2 k^2 - \beta^2}, \quad r = \sqrt{\beta^2 - n_3^2 k^2}.$$

Здесь $2a$ – толщина волновода, n_h – показатель преломления окружающей среды, n_c – показатель преломления волноводного слоя, $k = 2\pi/\lambda$, β – постоянная распространения волноводной моды, N – индекс моды ($N = 0, 1, 2, \dots$).

На рис. 5 представлены графические решения характеристического уравнения при различных показателях преломления окружающей среды для волноводных мод с $N = 10, 100$ и 150 . Моделирование проводилось для $2a = 50$ мкм и $n_c = 1,51$. На рисунке $A(\beta)$ соответствует левой части характеристического уравнения, а $B(\beta)$ – его правой части. Необходимо отметить, что так как $n_h k \leq \beta \leq n_c k$ [34], то увеличение показателя преломления окружающей среды приводит к уменьшению интервала значений, которые может принимать β . Из рисунка видно, что для $N = 10$ при $n_h = 1-1,508$ существуют одно или два решения характеристического уравнения для действительной β . При $n_h \geq 1,509$ решение в действительной плоскости отсутствует, а β становится комплексной. Это указывает на то, что мода с $N = 10$ из каналируемой трансформируется в вытекающую, что ведет к росту

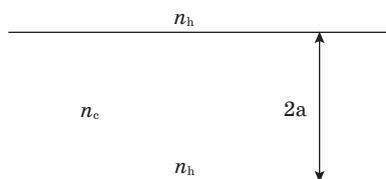


Рис. 4. Геометрия симметричного планарного волновода со ступенчатым профилем показателя преломления.

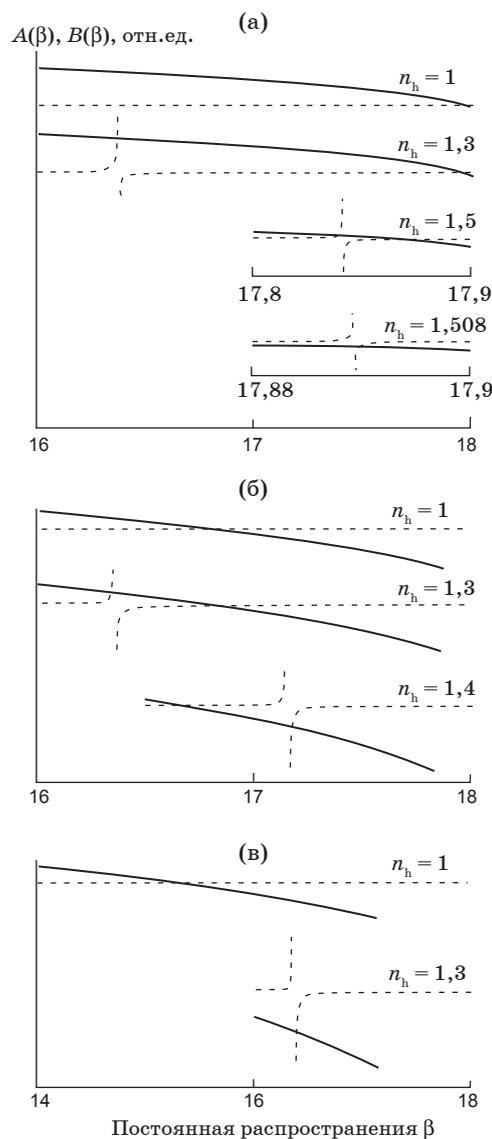


Рис. 5. Графические решения характеристического уравнения при различных n_h для волноводных мод с индексами $N = 10$ (а), 100 (б) и 150 (в) в случае ТЕ-поляризации. $A(\beta)$ – пунктир, $B(\beta)$ – сплошные линии.

оптических потерь. Для моды с $N = 100$ аналогичный результат появляется при $n_h \geq 1,45$, а для моды с $N = 150$ – при $n_h \geq 1,32$. Таким образом, заметное увеличение чувствительности и расширение диапазона повышенной чувствительности возможно только для мод с $N \geq 100$. При возбуждении волноводных мод через торец волокна эффективность возбуждения мод столь высокого порядка крайне мала и уменьшается с увеличением N . Существующие методы возбуждения в волокне мод высоких порядков, например голографические, сложны и существенно увеличивают стоимость датчика. В люминесцентном волокне люминесцент-

ные центры излучают по всем направлениям и углам равномерно. Поэтому возбуждение мод как низших, так и высоких порядков вероятно. В результате этого в люминесцентном волокне мод высоких порядков появляется больше, чем в обычном волокне, что и приводит к увеличению чувствительности оптических потерь волокна к показателю преломления окружающей среды. Из рис. 3 видно, что наибольшей чувствительностью обладает люминесцентное волокно с серебром, введенным методом ионного обмена. Причиной этого может быть то, что в таком трубчатом волноводе возникают дополнительные резонансные эффекты, связанные с интерференцией волноводных мод, распространяющихся по спирали вдоль трубки волновода [35].

Из рис. 3 (кривая 1) и рис. 5а следует, что реальное волокно с возбуждением волноводных мод через торец более чувствительно к изменению показателя преломления среды в более широком интервале n_1 , чем следует из результатов расчета. Причиной этого является то, что поверхность реального оптического волокна, в отличие от идеального, всегда имеет микронеровности, на которых нарушение полного внутреннего отражения может происходить ло-

кально при меньшем показателе преломления окружающей среды, чем на остальных участках волокна.

Выводы

Использование люминесцентных многомодовых волокон в датчиках показателя преломления окружающей среды позволяет существенно увеличить его чувствительность к изменению показателя преломления. Причиной этого является то, что при захвате волокном излучения люминесцентных центров в волокне возбуждается больше мод высшего порядка, чем в случае возбуждения волноводных мод через торец волокна. Представленные результаты численного моделирования показывают, что заметное увеличение чувствительности происходит для мод с индексом $N \geq 100$. Полученные результаты могут быть использованы при разработке датчиков показателя преломления аналитов для химической, пищевой промышленности, а также в медицине и биологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *De Vos K., Bartolozzi I., Schacht E., Bienstman P., Baets R.* Silicon-on-insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing // *Opt. Exp.* 2007. V. 15. P. 7610–7615.
2. *Guo X., Tong L.* Supported microfiber loops for optical sensing // *Opt. Exp.* 2008. V. 16. № 19. P. 14429–14434.
3. *Shi L., Xu Y.H., Tan W., Chen X.F.* Simulation of optical microfiber loop resonators for ambient refractive index sensing // *Sensors.* 2007. V. 7. P. 689–696.
4. *Chemical, biochemical, and environmental fiber sensors V* // Ed. by Lieberman R.A. / *Proc. SPIE.* 1994. V. 2068. 320 p.
5. *Cusano A., Iadicco A., Pilla P., Contessa L., Campopiano S., Cutolo A., Giordano M., Guerra G.* Coated long-period fiber gratings as high-sensitivity optochemical sensors // *Lightwave Techn.* 2006. V. 24. № 4. P. 1776–1786.
6. *Liang W., Huang Y., Xu Y., Lee R.K., Yariv A.* Highly sensitive fiber Bragg grating refractive index sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. 151122-1–8.
7. *Luff B.J., Wilkinson J.S., Piehler J., Hollenback U., Ingenhoff J., Fabricius N.* Integrated optical Mach–Zehnder biosensor // *Lightwave Techn.* 1998. V. 16. P. 583–591.
8. *Kinrot N., Nathan M.* Investigation of a periodically segmented waveguide Fabry–Pérot interferometer for use as a chemical biosensor // *Lightwave Techn.* 2006. V. 24. № 5. P. 2139–2145.
9. *Lukosz W.* Principles and sensitivities of integrated optical and surface plasmon sensors for direct affinity sensing and immunosensing // *Biosens. Bioelectron.* 1991. V. 6. P. 215–225.
10. *Monzón-Hernández D., Villatoro J.* High-resolution refractive index sensing by means of a multiplepeak surface plasmon resonance optical fiber sensor // *Sens. Actuators B.* 2006. V. 115. P. 227–231.
11. *Debackere P., Scheerlinck S., Bienstman P., Baets R.* Surface plasmon interferometer in silicon-on-insulator: novel concept for an integrated biosensor // *Opt. Exp.* 2006. V. 14. № 16. P. 7063–7072.
12. *Gao F., Liu H., Sheng C., Zhu C., Zhu S.N.* Refraction index sensor based on the leaky radiation of microfiber // *Opt. Exp.* 2014. V. 22. P. 12645–12652.

13. *Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // *Опт. спектр.* 2013. Т. 114. № 5. С. 838–844.
14. *Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Люминесценция молекулярных кластеров серебра в оксифторидных стеклах // *Опт. спектр.* 2013. Т. 114. № 2. С. 260–264.
15. *Дёмичев И.А., Егоров В.И., Постников Е.С., Сгибнев Е.М., Сидоров А.И., Хрущева Т.А.* Влияние ионов церия на поглощение и люминесценцию молекулярных кластеров серебра в силикатных стеклах после ионного обмена // *Научн.-техн. вестн. ИТМО.* 2013. № 2. С. 27–33.
16. *Агафонова Д.С., Егоров В.И., Игнатъев А.И., Сидоров А.И.* Влияние ультрафиолетового облучения и температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // *Опт. журн.* 2013. Т. 80. № 8. С. 51–56.
17. *Игнатъев А.И., Сгибнев Е.М., Демичев И.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Хрущева Т.А., Шахвердов Т.А.* Особенности люминесценции силикатных стекол с серебром, введенным методом ионного обмена // *Опт. спектр.* 2014. Т. 116. № 4. С. 120–126.
18. *Dubrovina V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S.* Luminescence of silver molecular clusters in photothermorefractive glasses // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. P. 753–759.
19. *Дубровин В.Д., Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И.* Влияние галогенидов на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. № 5. С. 106–109.
20. *Агафонова Д.С., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И.* Влияние ионов редкоземельных металлов на температурную зависимость люминесценции молекулярных кластеров серебра в оксифторидных стеклах // *Опт. журн.* 2014. Т. 81. № 7. С. 59–66.
21. *Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Шахвердов Т.А.* Широкополосная люминесценция меди в калиевоалюмооборатных стеклах // *Опт. спектр.* 2013. Т. 114. № 3. С. 417–421.
22. *Бабкина А.Н., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Ширшнев П.С., Шахвердов Т.А.* Влияние температуры на спектры люминесценции калиевоалюмооборатных и силикатных стекол с ионами меди (I) и серебра // *Опт. спектр.* 2014. Т. 116. № 1. С. 93–100.
23. *Бабкина А.Н., Сидоров А.И., Ширшнев П.С.* Термохромный эффект в алюмооборатных стеклах с ионами меди (I) и хлора // *Опт. журн.* 2014. Т. 81. № 1. С. 66–69.
24. *Babkina A.N., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I.* Luminescent thermochromism in potassium-alumina-borate glass with copper-containing molecular clusters at elevated temperatures // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. P. 773–777.
25. *Колобкова Е.В., Кукушкин Д.С., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Влияние термообработки на люминесценцию фторфосфатных стекол с молекулярными кластерами сульфида кадмия // *Физ. и хим. стекла.* 2015. Т. 41. № 1. С. 140–145.
26. *Kolobkova E.V., Kukushkin D.S., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Sidorov A.I., Vasiliev V.N.* Luminescent properties of fluorophosphate glasses with lead chalcogenides molecular clusters // *J. Lumin.* 2015. V. 162. P. 36–40.
27. *Колобкова Е.В., Кукушкин Д.С., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Люминесцентные свойства фторфосфатных стекол с молекулярными кластерами селенида кадмия // *Опт. спектр.* 2015. Т. 118. С. 237–241.
28. *Агафонова Д.С., Колобкова Е.В., Сидоров А.И.* Температурные зависимости интенсивности люминесценции оптических волокон из оксифторидного стекла с квантовыми точками CdS и CdS_xSe_{1-x} // *ПЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 14. С. 8–16.
29. *Diez I., Ras R.H.A.* Fluorescent silver nanoclusters // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 1963–1970.
30. *Tervonen A., West B.R., Honkanen S.* Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Opt. Eng.* 2011. V. 50. P. 071107-1–12.
31. *Fedrigo S., Harbich W., Buttet J.* Optical response of Ag_2 , Ag_3 , Au_2 , and Au_3 in argon matrices // *Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 5712–5717.
32. *Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G.* Fluorescence and excitation spectra of Ag_4 in an argon matrix // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 313. P. 105–110.
33. *Zheng W., Kurobori T.* Assignments and optical properties of X-ray-induced color centers in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // *Lumin.* 2011. V. 131. P. 36–41.
34. *М. Адамс.* Введение в теорию оптических волноводов. М.: Мир, 1984. 512 с.
35. *Tsao C.Y.H., Payne D.N., Gambling W.A.* Modal characteristics of three-layered optical fiber waveguides: a modified approach // *JOSA A.* 1989. V. 6. № 4. P. 555–563.