

УДК 547.97 535.8 541.147

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ МИКРОЧИПОВ

И.Ю. Денисюк, Ю.Э. Бурункова, Н.О. Собещук

Рассмотрены результаты первых экспериментов по исследованию метода синтеза наночастиц, содержащих ионы эрбия. Использование низкотемпературного синтеза (180°C) в безводном растворителе вместо стандартного метода синтеза в водной среде с последующей высокотемпературной обработкой (500–750°C) позволяет исключить коагуляцию исходных наночастиц, что дает возможность сохранить их исходный нанометровый размер и, следовательно, получить прозрачный нанокomпозиционный материал, пригодный для применения в фотонике. Сравнение экспериментальных данных (спектров поглощения и люминесценции) с литературными подтвердило получение нанокристаллов оксида, легированного эрбием.

**Ключевые слова:** нанокomпозит, нанокристалл, эрбий, люминесценция, телекоммуникация, эрбиевый усилитель.

### Введение

Значительное достижение последних лет в области телекоммуникации – создание эрбиевых усилителей оптоволоконного тракта – позволило отказаться от регенераторов и сделать оптические линии полностью оптическими. В 1990 г. были созданы первые оптические усилители на основе волокна, легированного эрбием (EDFA), и стали очевидными возможности их широкого использования в протяженных линиях связи. В настоящее время усилители основаны на использовании отрезков кварцевого оптоволоконного, легированного эрбием (Er), но малая концентрация эрбия в нем не позволяет миниатюризировать усилители до размеров, обеспечивающих их изготовление на одном чипе.

Для решения этих задач в последние годы ведутся активные исследования планарных волноводных усилителей на базе Er-содержащих полимеров или наночастиц. Значительное, на несколько порядков, увеличение концентрации Er позволяет уменьшить активную длину волновода до единиц миллиметров [1]. В работе [2] приведены экспериментальные результаты исследований оптического усилителя, созданного на основе планарного оптического волновода, состоящего из полимера полиметилметакрилата (ПММА), легированного органическим соединением Er, что демонстрирует перспективность предлагаемого подхода, основанного на нанокристаллах, легированных Er, внедренных в термопластический прозрачный полимер.

### Экспериментальная часть

Данное исследование является продолжением работ авторов в области наноструктурирования полимеров оптического назначения [3–5]. В указанных работах были синтезированы оптически прозрачные нанокomпозиты, получаемые при синтезе полимерной матрицы в присутствии наночастиц, активно воздействующих на морфологию материала. Как было обнаружено, наночастицы SiO<sub>2</sub> активно участвуют в процессе УФ-полимеризации, и их введение в полимеризуемый состав приводит к образованию прозрачного и малорассеивающего нанокomпозита с хорошими эксплуатационными свойствами. Указанный подход послужил основой для выполненного в настоящей работе исследования полимерного прозрачного нанокomпозита, содержащего наночастицы оксидов редкоземельных элементов.

Объектом исследований является прозрачный нанокomпозиционный материал на основе светоотверждаемой мономерной акрилатной композиции и люминесцентных наночастиц оксидов иттербия и эрбия, которые синтезируются различными методами. Наиболее распространен, например, в соответствии с работой [6], способ получения наночастиц редкоземельных элементов методом проведения химической реакции в водной среде с последующей термообработкой при 750°C, которая необходима для конверсии гидроокиси в окись. К сожалению, при этом происходит спекание и укрупнение наночастиц от 2–3 нм (исходные частицы) до 100 нм после термообработки. В результате нанокomпозит становится рассеивающим и непригодным для применения в фотонике.

В отличие от вышеуказанных работ, был исследован метод синтеза, основанный на проведении реакции в высококипящем безводном растворителе, когда сразу образуется оксид и последующая его термообработка не требуется. Основное внимание уделялось поиску условий синтеза и исследованию полученных наночастиц с целью подтверждения получения нанокристаллов, а не аморфной или гидрокси фазы.

Способ синтеза состоял в следующем. Смесь хлоридов эрбия и иттербия (в массовом соотношении 1:5 соответственно) растворялась в течение часа в безводном глицерине с использованием ультразвука при температуре 100°C. После добавления водного раствора гидроксида натрия композиция подвергалась ультразвуковому перемешиванию и термообработке в течение часа при 140°C, а затем выдерживалась еще 4 часа при температуре 180°C. В результате данной реакции, проходящей в безводном растворителе при температуре существенно выше температуры кипения воды, не происходит образования гидроокиси, поэтому отсутствует необходимость использования высоких температур для ее разложения до оксида, а за счет использования для синтеза вязкой среды не происходит агломерации наночастиц. Для

выделения наночастиц из полученного раствора использовалась многократная промывка в изопропиловом спирте, в растворе которого наночастицы могут быть легко введены в любую полимерную матрицу для дальнейшего использования и исследования.

Далее была проведена серия исследований для доказательства получения нанокристаллической фазы. Доказательством получения кристаллической фазы служат спектры поглощения и люминесценции и их сравнение со спектрами, полученными на наночастицах, синтезированных классическим методом (литературные данные) [6]. При сравнении необходимо учитывать, что наноструктурное состояние вещества обычно приводит к уширению максимумов на спектре. Кроме того, в результате низкой концентрации нанокристаллической фазы спектр люминесценции оказался сильно зашумленным.

На рис. 1 представлен спектр поглощения нанокompозита на основе синтезированных наночастиц, который содержит два характерных для ионов Er максимума на 520 и 540 нм.

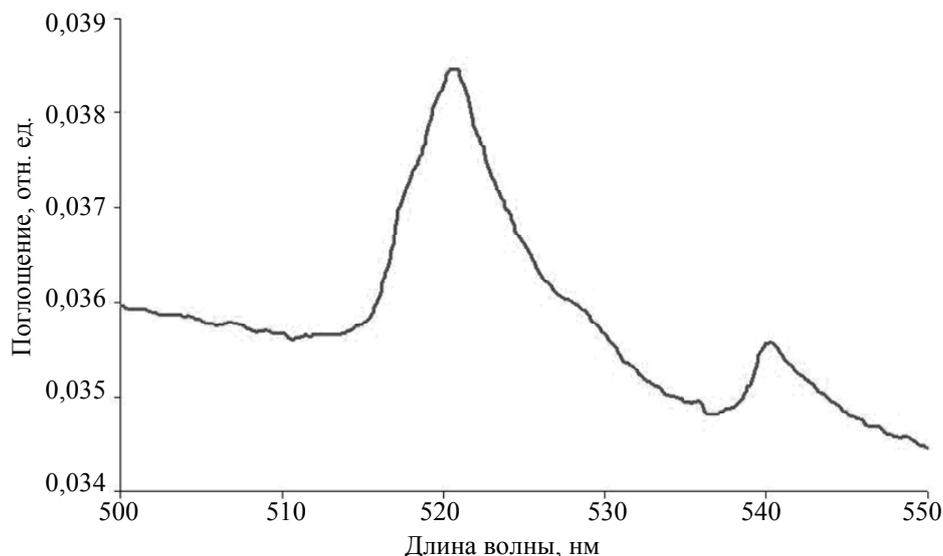


Рис. 1. Спектр оптической плотности полимерного нанокompозита на основе частиц эрбия и иттербия

На рис. 2 приведен спектр люминесценции полученного нанокompозита и спектр люминесценции кристаллов оксида, содержащего ионы Er, полученных путем высокотемпературного синтеза [6].

Сравнение максимумов люминесценции наночастиц с люминесценцией кристаллов подтверждает, что были получены неорганические нанокристаллы оксида, легированные Er (наличие двух характерных максимумов), что доказывает правильность пути, выбранного в данной работе. Уширение спектра, вероятно, объясняется наноразмерными эффектами.

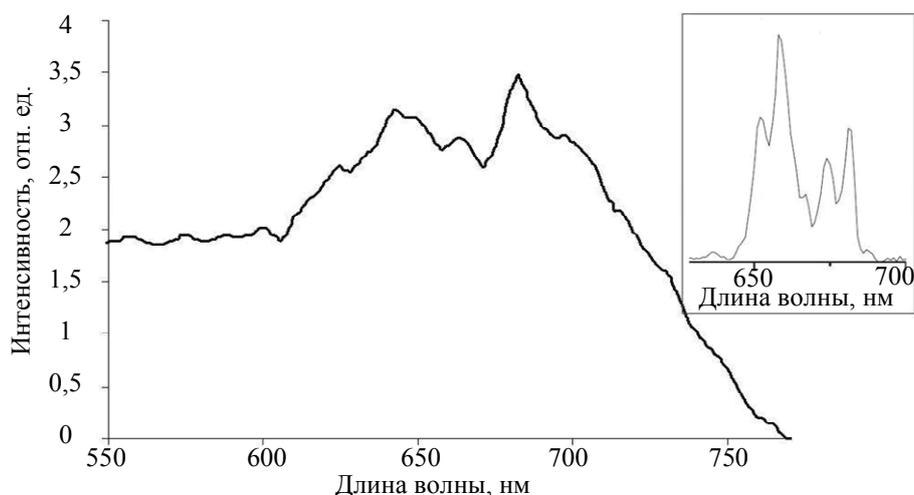


Рис. 2. Спектр люминесценции нанокompозита в видимом диапазоне, измеренный при длине волны возбуждения 500 нм. Заметны максимумы на длине волны 650 и 700 нм. На врезке справа для сравнения представлен спектр люминесценции кристаллов, содержащих ионы эрбия [6]

### Заключение

Таким образом, результаты первых экспериментов показывают возможность проведения безводного синтеза наночастиц, легированных Er, процесс которого не требует прокаливания материала при высоких температурах и не приводит к спеканию наночастиц. Последующее их введение в полимерную матрицу легко осуществимо обычными способами. Сравнение спектра люминесценции полученных наночастиц с известными спектрами крупнокристаллических дисперсий подтверждает природу центров люминесценции как ионов Er. В дальнейшем предполагается продолжение работы с целью повышения квантового выхода люминесценции, что необходимо для практического использования материала, а также для получения детальных спектров.

Исследования проводились в рамках НИР № 411394 (номер государственной регистрации 01201263998 от 18.06.2012), финансируемой из централизованных средств НИУ ИТМО.

### Литература

1. Quang A.Q.Le, Hierle R., Zyss J., Ledoux I. Demonstration of net gain at 1550 nm in an erbium-doped polymersingle mode rib waveguide // Applied physics letters. – 2006. – V. 89. – P. 141124.
2. Polman A. Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials // SPIE. – 2000. – V. 3942. – P. 2–13.
3. Бурункова Ю.Э., Семьина С.А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 10. – С. 54–56.
4. Denisyuk I.Yu., Williams T.R., Burunkova J.E. Hybrid optical material based on high nanoparticles concentration in UV-curable polymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – V. 497. – P. 142–153.
5. Denisyuk I.Yu., Burunkova J.A., Kokenyesi S., Bulgakova V.G., Fokina M.Iv. Optical nanocomposites based on high nanoparticles concentration and its holographic application. – Nanocrystals, Sudheer Neralla (Ed.), InTech Europe, Croatia, 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/optical-nanocomposites-based-on-high-nanoparticles-concentration-and-its-holographic-application>, свободный. Яз. рус. (дата обращения 01.09.2013).
6. Pires A.M., Serra O.A., Davalos M.R. Morphological and luminescent studies on nanosized Er, Yb-yttrium oxide up-converter prepared from different precursors // Journal of Luminescence. – 2005. – V. 113. – P. 174–182.

- Денисюк Игорь Юрьевич* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, denisiuk@mail.ifmo.ru
- Бурункова Юлия Эдуардовна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, burunj@list.ru
- Собеицук Нина Олеговна* – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, daedraazura@gmail.com

УДК 537.29

## ПРЕЦИЗИОННОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

А.И. Денисюк, Ф.Э. Комиссаренко

Представлен новый метод перемещения частиц, основанный на электростатическом взаимодействии между объектами, заряжающимися под действием сфокусированного пучка сканирующего электронного микроскопа. Метод позволяет контролируемо подхватывать, переносить и скидывать микро- и наночастицы, а также визуализировать процесс и результат перемещения в реальном времени на электронном микроскопе. Представленные экспериментальные результаты показывают возможности метода на примере перемещения частиц  $Al_2O_3$ ,  $WO_3$  и вольфрама с размерами от 50 нм до 1 мкм под действием электрического поля заряженного металлического острия. Экспериментальные результаты иллюстрирует теоретическая модель, согласно которой диэлектростатическая сила, создаваемая заряженным острием, притягивает частицы, которые удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами на подложке или других частицах. Метод может найти применение при создании структур на основе сборок из микро- и наночастиц, создании специализированных зондов для сканирующих зондовых микроскопов, а также при оценке сил взаимодействия между частицами.

**Ключевые слова:** электронная микроскопия, манипулирование микро- и наночастицами, диэлектростатическая сила.

### Введение

Прецизионное перемещение микро- и наночастиц может быть выполнено с помощью атомно-силовых и электронных микроскопов. Перемещение объектов в атомно-силовых микроскопах основывается на механическом или электростатическом взаимодействии между частицей и зондом микроскопа [1]. Однако атомно-силовой микроскоп не позволяет визуализировать результат перемещения: нельзя