

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.015

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2014 г. И.Ю. Денисюк*, доктор физ.-мат. наук; Ю.Э. Бурункова*, канд. физ.-мат. наук;
Н.О. Собещук*, аспирант; В. В. Захаров*, аспирант;
А.В. Вениаминов*, доктор физ.-мат. наук

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

E-mail: denisiuk@mail.ifmo.ru

В работе представлены результаты исследования методов синтеза наночастиц оксидов эрбия и иттербия, образующихся на поверхности наночастиц кремния низко- и высокотемпературным методами синтеза. В основе разработанной технологии лежит способ получения наночастиц редкоземельных элементов путем термического разложения их солей в среде многоатомных спиртов при температуре выше точки кипения воды, что позволяет получить наночастицы оксидов без примеси гидратной формы.

Данный способ позволяет проводить безводный синтез при температурах не выше 250 °C, что сохраняет наночастицы в исходном их размере без агломерации. При введении полученных наночастиц в фотополимеризуемую мономерную композицию был получен прозрачный нанокомпозиционный материал, который может быть использован при формировании интегрально-оптических эрбиевых усилителей.

Ключевые слова: синтез люминесцентных наночастиц, нанокомпозит, оксид эрбия, оксид иттербия, наночастицы оксида кремния.

Коды OCIS: 160.2540, 160.5690, 160.4236.

Поступила в редакцию 20.05.2014.

Введение

Интерес к исследованию ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) обусловлен большим количеством возможных областей использования в солнечных батареях [1], волоконно-оптических усилителях, биологическом маркировании [2], фотодинамической терапии рака [3] и т.д. Легированные эрбием материалы имеют большой потенциал в качестве источников света в оптоэлектронике из-за наличия излучения на телекоммуникационной длине волны 1,54 мкм благодаря переходу с уровня 4f в эрбии. Так, легированные эрбием оксид кремния SiO_x и нитрид кремния SiN_x могут быть интегрированы с комплементарной структурой металлоксид-полупроводник (технология построения электронных схем КМОП) и использованы в ка-

честве источников инфракрасного излучения или для его усиления в системах связи [4, 5].

Значительное достижение последних лет в области телекоммуникации – создание эрбиевых усилителей оптоволоконного тракта. Их использование позволило отказаться от регенераторов и сделать оптические линии полностью оптическими. В 1990 году создаются первые оптические усилители на основе волокна, легированного эрбием (EDFA), и становятся очевидными возможности их широкого использования в протяженных линиях связи.

Для возможности реализации усилителей в интегральном исполнении необходимо решить две следующие задачи: изготовить материал оптического волновода в планарном виде и увеличить концентрацию эрбия до величин, обеспечивающих работу усилителя на отрезке

волновода длиной не более 10 мм. (В настоящее время необходимая длина – порядка 1 метра).

Первые интегральные усилители были реализованы на основе оксидных пленок, легированных эрбием (Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2), полимерах и кремнии [6]. Наибольшее усиление было получено в кремнии, легированном ионами эрбия, и составляет 4 дБ/см.

Актуальная задача – уменьшение длины волновода до 1–10 мм, что позволит отказаться от катушки и, следовательно, многократно уменьшить размер усилителя.

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 эрбия позволяет уменьшить активную длину волновода до единиц миллиметров [7]. В работе [7] приведены экспериментальные результаты исследований оптического усилителя, созданного на основе планарного оптического волновода, состоящего из полимера полиметилметакрилата (ПММА), легированного органическим соединением эрбия.

В работе [8] рассмотрен нанокомпозиционный материал волноводного усилителя, основанный на наночастицах $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Er}$ в матрице ПММА. Нанокомпозиционный материал обеспечивает работу усилителя при длине взаимодействия порядка 5 мм, что достаточно для практических целей использования в интегральной оптике. Основным недостатком нанокомпозиционных материалов в настоящее время является высокое светорассеяние, которое и препятствует их практическому применению, что требует проведения исследований, направленных на создание оптически прозрачных нанокомпозитов, содержащих до 10% оптически активных наночастиц.

Обычно для получения люминесцентных наночастиц редкоземельных оксидов используют технологию на основе термического разложения их солей [9].

Стандартным способом получения люминесцентных наночастиц является проведения химической реакции в водной среде с последующей термообработкой до 700 °C, которая необходима для перехода гидрооксида в оксид. К сожалению, при этом происходит спекание, агломерация и укрупнение наночастиц, и композит становится малопригодным для применения в фотонике, поскольку рассеяние на наночастицах с размерами от 40 нм становится значительным.

Целью данной работы является разработка и исследование безводного синтеза наночастиц оксидов редкоземельных элементов из их хлоридов и создание на их основе оптически прозрачного нанокомпозиционного люминесцирующего материала. Работа является продолжением исследований в области технологии и исследования полимерных нанокомпозитов для использования в фотонике [10, 11, 12].

Объекты исследования и методы

Для синтеза наночастиц и создания нанокомпозиционных материалов использовались следующие вещества: 2-карбоксиэтилакрилат (Aldrich, 2-Carboxyethyl acrylate 5523482, Car), бисфенол А глицеролат (Aldrich, Bisphenol A Glycerolate 41,116, Bis), хлорид эрбия (Aldrich, 449792), хлорид иттербия (Aldrich, 439614), диоксид кремния (Aldrich, S 5505, SiO_2 -наночастицы диаметром 14 нм), 2,2-диметокси-2-фенилацетоферон (фотоинициатор полимеризации, Aldrich, 196118, InII), гидрооксид натрия, бутанол-1, глицерин. Исследования люминесценции полученных наночастиц оксидов Er и Yt в глицерине и порошке, их полимерных нанокомпозитов проводили на лазерном сканирующем микроскопе Zeiss LSM-710 при накачке на длине волны 488 нм, измерения производились с шагом в 3 нм.

Методы получения наночастиц

Были исследованы несколько вариантов синтеза наночастиц в безводной среде, основанные на подходах, в общем виде рассмотренных в работе [12]. При проведении синтезов таким способом гидрооксиды не образуются, поскольку реакция протекает в безводной среде при температуре выше точки кипения воды, и при этом сразу формируются малоразмерные наночастицы оксидов РЗЭ без необходимости последующих преобразований промежуточных продуктов реакции.

В качестве исходного сырья были взяты хлориды редкоземельных элементов эрбия и иттербия, в том виде как были поставлены фирмой Aldrich. Глицерин предварительно обезвоживался нагревом в течение 5 ч при температуре 180 °C.

В результате были разработаны четыре варианта синтеза. Низкотемпературные синтезы – в присутствии наночастиц оксида кремния

(синтез 1/1) и без них (синтез 2/1), и высокотемпературные синтезы – с использованием наночастиц оксида кремния (синтез 1/2) и без них (синтез 2/2).

Получение субмикронных частиц оксидов эрбия и иттербия с наночастицами оксида кремния и исследование их люминесцентных свойств

Ниже приведена последовательность технологических операций для проведения синтезов с наночастицами оксида кремния. Смесь хлоридов эрбия и иттербия в соотношении 1:2 вводилась в глицерин (1:50) и подвергалась нагреву при 100 °C в течение 1–1,5 часов с периодическим УЗ перемешиванием до полного растворения хлоридов. Далее были проведены следующие технологические операции:

- Добавление водного раствора NaOH.
- Введение наночастиц оксида кремния по отношению к хлоридам в пропорции 2:1.
- Нагревание смеси при температуре 140 °C в течение часа.
- Нагревание раствора при температуре 180 °C в течение 4 ч.
- После остывания раствора – промывание в бутаноле с целью удаления остатков щелочи и глицеролатов (до pH = 7).
- Высушивание осадка досуха при 50 °C.

Эти предварительные стадии одинаковы как для низкотемпературного (1/1), так и высокотемпературного синтезов (1/2).

Низкотемпературный синтез 1/1. Полученный по вышеуказанным предварительным стадиям порошок был растворен в глицерине и нагревался в течение часа при 230 °C.

Спектр люминесценции полученных частиц оксидов эрбия и иттербия с наночастицами оксида кремния в глицерине представлен на рис. 1. В данном интервале длин волн максимум люминесценции наблюдается на длине волны 555 нм, что соответствует переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [6]. Полученная форма спектра люминесценции, возможно, объясняется нанометровыми размерами частиц, когда узкие максимумы люминесценции размыиваются в результате наличия развитой поверхности. Как видно на фото (рис. 1), наблюдается равномерное свечение глицеринового раствора по всему объему, что доказывает отсутствие агломераций частиц оксидов Er и Yt в процессе низкотемпературного синтеза.

Высокотемпературный синтез 1/2. Полученный по вышеуказанным предварительным стадиям порошок был подвергнут отжигу в муфеле в течение 1 ч при температуре 700 °C. На рис. 2 (кривая 1) представлен спектр наибо-

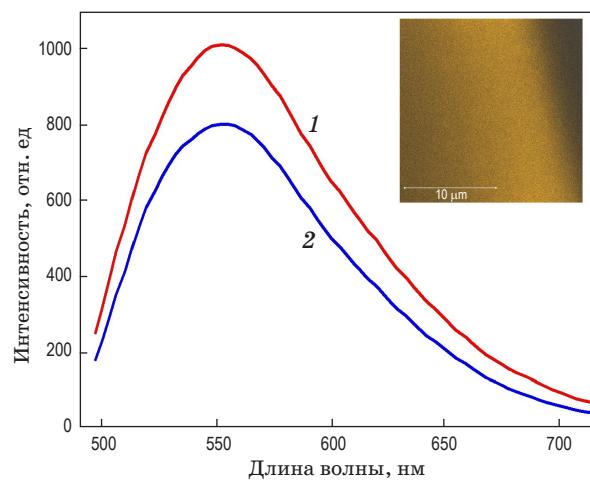


Рис. 1. Спектры люминесценции субмикронных частиц оксидов Er и Yt, полученных при низкотемпературном синтезе в глицерине в присутствии наночастиц оксида кремния (1/1) (кривая 1) и без (синтез 2/1) (кривая 2). На врезке – фото люминесцирующего глицеринового раствора частиц (синтез 1/1).

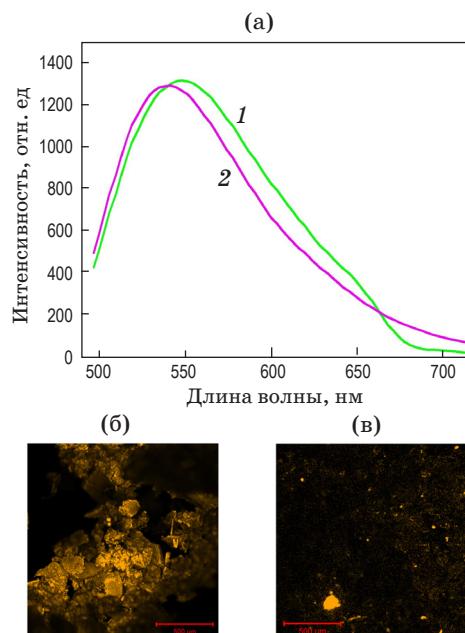


Рис. 2. Спектры люминесценции субмикронных частиц оксидов Er и Yt, полученных высокотемпературным способом в присутствии наночастиц оксида кремния (синтез 1/2) и без (синтез 2/2, кривая 2) (а). Фото люминесцирующих порошков, полученных в результате синтеза 1/2 (б) и 2/2 (в).

лее интенсивно люминесцирующего фрагмента и фотографии полученных частиц. Наблюдаются большие неоднородности частиц по размерам. Причиной такой полидисперсности может быть спекание частиц в процессе синтеза при температуре 700 °C.

Получение частиц оксидов эрбия и иттербия (без наночастиц SiO_2) и исследование их люминесцентных свойств

Ниже приведена следующая последовательность технологических операций для проведения низкотемпературного (2/1) и высокотемпературного (2/2) синтезов без наночастиц оксида кремния:

- Смесь хлоридов эрбия и иттербия в соотношении 1:2 вводилась в глицерин (1:50) и подвергалась нагреву при 100 °C в течение 1–1,5 ч с периодическим УЗ перемешиванием до полного растворения хлоридов.
- Добавление в смесь NaOH в виде водного раствора.
- Нагревание смеси при температуре 140 °C в течение часа.
- Нагревание смеси при 180 °C в течении 4 ч.
- После остывания раствора – промывание в бутаноле с целью удаления остатков щелочи и глицеролатов.
- Сушка в термостате при 50 °C до полного удаления бутанола.

Эти предварительные стадии одинаковы как для низкотемпературного (2/1), так и высокотемпературного синтезов (2/2).

Низкотемпературный синтез 2/1 – нагрев в глицерине при 230 °C в течение 1 ч и охлаждение до комнатной температуры.

Высокотемпературный синтез 2/2 – отжиг в муфеле при 700 °C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры.

На рис. 1 (кривая 2) представлен спектр люминесценции раствора в глицерине субмикронных частиц оксидов Er и Yt после отжига при 230 °C (синтез 2/1). Максимум люминесценции частиц оксидов Er и Yt в глицерине наблюдается на длине волн 555 нм, что соответствует переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [6] также как и при синтезе 1/1. Однако количество выхода конечных продуктов реакции, полученных в результате синтеза 2/1, на порядок меньше. Также как в синтезе 1/1 наблюдается равномерное свечение раствора по всему объему, то есть при

данном синтезе не происходит агломерации частиц.

На рис. 2 (кривая 2) представлен спектр люминесценции порошка частиц оксидов Er и Yt, полученного при отжиге при 700 °C (синтез (2/2)).

Как видно из фото люминесцирующего порошка (фото 2) (в) при 700 °C происходит укрупнение частиц в результате спекания, также как в синтезе 1/2.

Приготовление акрилатного нанокомпозита с использованием полученных оксидов Er и Yt и исследование люминесцентных свойств

В качестве полимерной матрицы была выбрана композиция из 2-карбоксиэтилакрилата (2Car) и бисфенола А в пропорции 1:1. 2-карбоксиэтилакрилат (2Car) – акрилатный мономер с кислотной группой в боковой цепи. Наличие такой активной функциональной группы обеспечивает совместимость неорганических наночастиц с акрилатной матрицей. Как было исследовано ранее [10–12], именно благодаря наличию в акрилатных составах 2-карбоксиэтилакрилата образуются прозрачные и мало-рассеивающие полимерные композиты с неорганическими наночастицами (SiO_2 , ZnO и др.) с хорошими оптическими и другими эксплуатационными свойствами.

Полученные частицы оксидов РЗЭ с наночастицами SiO_2 непосредственно вводились в смесь акрилатных мономеров, их массовая концентрация во всех случаях составила 0,5 вес %. После полного растворения наночастиц в мономерах вводился фотоинициатор. В качестве фотоинициатора использовался диметоксифенилацетофенон, его концентрация составляла 0,2 вес %. Далее, после УФ отверждения был получен прозрачный твердый нанокомпозит в виде пленки.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции пленок с использованием частиц, полученных в результате всех четырех синтезов. Наибольшая интенсивность люминесценции была зарегистрирована для полимерного нанокомпозита с использованием частиц оксидов Er и Yt, полученных методом низкотемпературного синтеза в присутствии наночастиц оксида кремния (синтез 1/1). В обоих случаях наночастицы, полученные при низкотемпературном синтезе, показали большую интенсивность

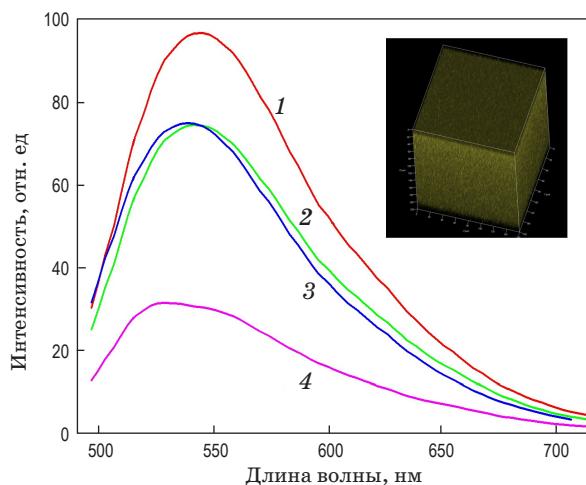


Рис. 3. Спектры люминесценции полимерных пленок для четырех нанокомпозитов: 1 – с наночастицами оксида кремния, низкотемпературный синтез 1/1; 2 – с наночастицами оксида кремния, высокотемпературный синтез 1/2; 3 – низкотемпературный синтез без наночастиц оксида кремния 2/1; 4 – высокотемпературный синтез без наночастиц оксида кремния 2/2. Длина волны накачки – 488 нм. Врезка наверху: фото люминесценции пленки из композита 1/1, размер изображения $160 \times 160 \times 200$ мкм³.

люминесценции, чем полученные нагревом до 700 °С. На врезке рис. 3 представлена люминесценция части пленки ($160 \times 160 \times 200$ мкм³). Видно, что люминесценция происходит равномерно по всему объему.

При введении наночастиц оксидов Er и Yt в полимер интенсивность люминесценции уменьшается. На рис. 4 представлены графики люминесценции для одних и тех же частиц оксидов Er и Yt (синтез 1/1) в глицериновом растворе и в полимерной пленке.

Обращает на себя внимание разница в положении максимумов в спектрах люминесценции эрбия при наличии наночастиц оксида кремния и без них, как в случае синтезов под номерами 1/2 и 2/2 – наночастицы в виде порошка, так и для полимерных нанокомпозитов на основе тех же наночастиц. Как видно из рис. 2 и 3, в присутствии наночастиц оксида кремния происходит сдвиг положения максимума люминесценции эрбия в длинноволновую сторону по сравнению с положением максимума люминесценции эрбия без наночастиц SiO_2 .

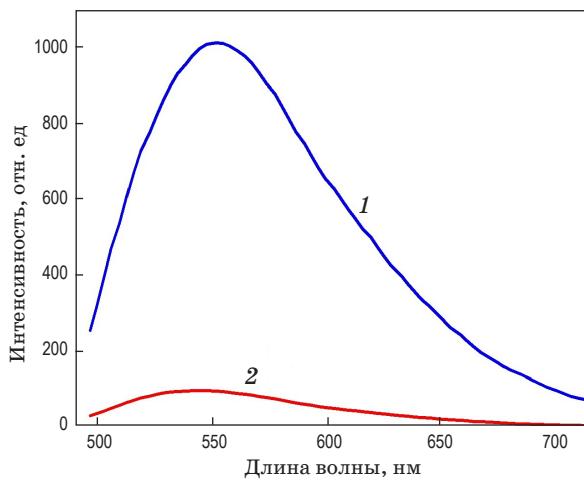


Рис. 4. Спектры люминесценции наночастиц Er:Yb:SiO₂ в глицерине (1) и в полимерной пленке (2). Синтез наночастиц оксидов Er и Yt – 1/1.

Положения максимумов люминесценции эрбия в глицериновых растворах (синтезы 1/1 и 2/1) практически одинаковы, однако, наблюдается более размытый максимум люминесценции для наночастиц низкотемпературного синтеза без оксида кремния. Данные факты свидетельствуют о разном локальном окружении эрбия при использовании вышеуказанных методов синтеза, то есть возможно отражают встраивание эрбия на поверхность активных наночастиц оксида кремния в виде ионов замещения.

Заключение

Разработан новый метод низкотемпературного получения оксидов эрбия и иттербия в присутствии наночастиц оксида кремния. Полученные таким способом наноразмерные частицы РЗЭ после введения в смесь УФ отверждаемых акрилатных мономеров позволяют получить люминесцентные композиты, которые могут быть использованы как материал для создания различных элементов фотоники. После полимеризации они сохраняют люминесцентные свойства, являются оптически прозрачными в видимой части спектра, стабильными и химически инертными, обладают хорошими механическими свойствами.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Timmerman D., Izeddin I., Stallinga P., Yassievich I., Gregorkiewicz T.* Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications // *Nature Photonics*. 2008. V. 2. P. 105–109.
2. *Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A.* Biological applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano*. 2011. V. 11. P. 84–88.
3. *Wang C., Tao H., Cheng L., Liu Z.* Near-infrared light induced *in vivo* photodynamic therapy of cancer based on up-conversion nanoparticles // *Biomaterials*. 2011. V. 32. P. 6145–6154.
4. *Li R., Yerci S., Dal Negro L.* Temperature dependence of the energy transfer from amorphous silicon nitride to Er ions // *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 041111; doi: 10.1063/1.3186062.
5. *Warga J., Li R., Basu S.N., Dal Negro L.* Electroluminescence from silicon-rich nitride/silicon superlattice structures // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 15. P. 151116.
6. *Polman A.* Exciting erbium-doped planar optical amplifier materials // *Proc. SPIE 3942, Rare-Earth-Doped Materials and Devices IV*, 2 (April 13, 2000); doi:10.1117/12.382844.
7. *Quang A., Hierle R., Zyss J., Ledoux I.* Demonstration of net gain at 1550 nm in an erbium-doped polymer single mode rib waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. № 14. P. 141124.
8. *Quang A., Zyss J., Ledoux I., Truong V.G., Jurdy A.-M., Jacquier B., Le D.H., Gibaud A.* An hybrid organic-inorganic approach to erbium-functionalized nanodots for emission in the telecom window // *Chem. Phys.* 2005. V. 318. № 1–2. P. 33–43.
9. *Pires A.M., Serra O.A., Davolos M.R.* Morphological and luminescent studies on nanosized Er, Yb-Yttrium oxide up-converter prepared from different precursors // *J. Luminescence*. 2005. V. 113. № 3–4. P. 174–182.
10. *Burunkova J., Denisyuk I.Yu., Bulgakova V., Kokenyesi S.* TiO₂-acrylate nanocomposites elaborated by UV-curing with tunable properties // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 200. P. 173–177.
11. *Burunkova J., Denisiuk I., Vorzobova N., Daroczi L., Hegedus Cs., Charnovych S., Kokenyesi S.* Fabrication and characterization of gold/acrylic polymer nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2013. V. 49. № 10. P. 3072–3077.
12. *Denisyuk I., Burunkova J., Kokenyesi S., Bulgakova V., Fokina M.* Optical nanocomposites based on high nanoparticles concentration and its holographic application // Book *Nanocrystals* / Ed. by Sudheer Neralla. Croatia: InTech Europe, 2012. P. 81–102. <http://www.intechopen.com/articles/show/title/optical-nanocomposites-based-on-high-nanoparticles-concentration-and-its-holographic-application>
13. *Goubard F., Vidal F., Bazzi R., Tillement O., Chevrot C., Teyssie D.* Synthesis and luminescent properties of PEO/lanthanide oxide nanoparticle hybrid films // *J. Luminescence*. 2007. V. 126. № 2. P. 289–296.