Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Экспериментальное исследование оптических свойств гибридных фотонно-кристаллических волноводов

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
ПОДГОТОВЛЕННОЙ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
(ДИССЕРТАЦИИ)

аспиранта 4 курса 401 группы
направления 03.06.01 «Физика и астрономия»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Шувалова Андрея Александровича

Научный руководитель_____ профессор д.х.н Д.А. Горин

Саратов 2017

Актуальность темы

Технологии структурирования стекла известны еще с 50-60 годов прошлого века, но активного применения стеклянных элементов до сих пор массово не наблюдается. Целью данной работы являлся поиск новых областей применения элементов на базе структурного стекла.

Стекло является идеальным материалом для создания сверхминиатюрных функциональных элементов с наноструктурой и без нее. Широкий температурный интервал размягчения, существование большого количества разных типов стекла с разным содержанием элементов позволяет конструировать всевозможные типы капиллярных структур для различных задач.

Микро- и нано- структурное стекло – это материал, состоящий из регулярно уложенных капилляров или стержней из стекла (Рис.1).

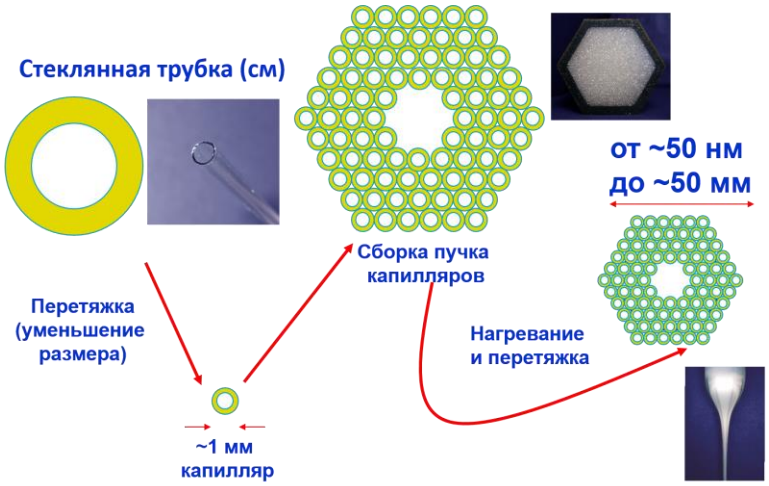
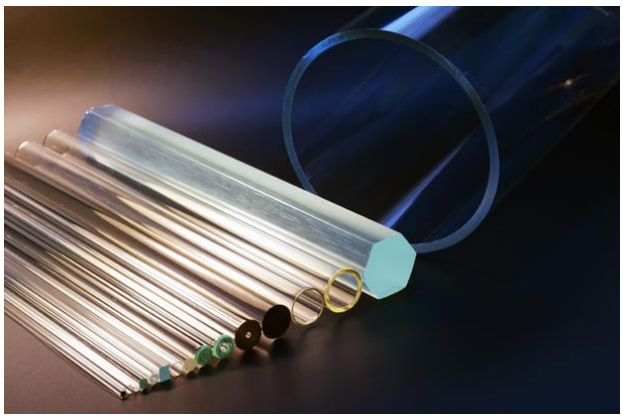


Рис.1 Схематичное представление получения микро- и нано- структурного стекла

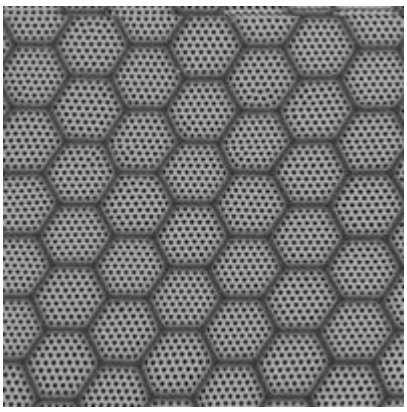
В микро- и нано- структурном материале могут сочетается несколько типов стекол, разных по оптическим, электрическим и химическим свойствам. Возможны вариации стекло–металл, стекло–графит, стекло-полупроводник. Если уменьшение размеров изделий, например волокна графита или проволоки, не требуется, а необходимо лишь создать матрицу определенной топологии этих элементов в стекле, то в этом случае элементы

не перетягиваются, а лишь «остекловываются» тонким слоем стекла, из которых затем собирают блок и спекают под давлением. Основным достоинством волоконной микро- и нано- технологии является возможность использования принципиально новых подходов в создании искусственных сред с уникальными электрофизическими и оптическими свойствами. Это, прежде всего, сочетание диэлектрических, металл – диэлектрических, металлических кластеров, остеклованных нанонитей пиролитического графита, металлов, припоев и наноразмерные частицы металла и полупроводников в вытягиваемых структурах. Технология вытяжки позволяет получать капилляры с внутренними размерами до единиц нанометров, одновременно осуществляя контроль размеров отверстий и стенок капилляров. Размер элементов структур может быть порядка 10 нанометров. Вытяжка стеклоизделий из расплава стекломассы является первой базовой стадией нанотехнологии, которая позволяет получать трубки и стержни с различной формой и макро размерами поперечного сечения (Рис. 2 а). Форма поперечного сечения изделия и его размеры определяются геометрией фильерного узла, скоростью вытягивания и температурой размягчения стекла. Получаемые изделия могут быть как конечным продуктом, так и промежуточным, использующимся в дальнейшем для получения микроструктурного стекла, например, в виде поликапилярных структур или волноводов (Рис. 2 б, в).

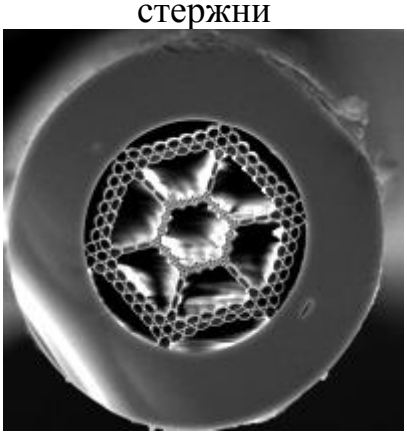
Кроме того, данный способ, позволяет получать стеклянные стержни бинарной структуры, т.е. изготавливать стеклянные стержни из двух разных типов стекол: из химически устойчивых и растворимых стекол с различным показателем преломления и различных материалов: остеклованную металлическую проволоку или остеклованный графит (Рис. 2 г). Многократная перетяжка стеклоизделий позволяет получать из моно- и поликапилярных структур с «большими» поперечными размерами единичного канала структуры с требуемым диаметром единичного канала.



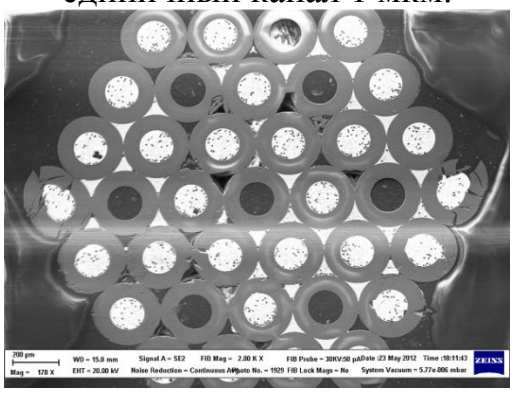
а. Единичные элементы: трубки и стержни



б. Микроструктура из стекла единичный канал 1 мкм.



в. Фотонно-кристаллический волновод



г. Металл-диэлектрическая структура

Рис 2. Образцы структурного стекла

Стекловолоконная технология относится к групповой технологии, т.к. однотипные изделия тиражируются в данном случае в составе одного волоконного пакета, позволяет одновременно вести изготовление большого количества изделий. Это экологически чистая технология. Поэтому разработка стекловолоконной технологии и оборудования для массового производства наноразмерных элементов с произвольной сложностью структуры, основанная на многократной перетяжке пучков стеклянных элементов является перспективной, и более того, литографические технологии, технологии распыления, осаждения из газовой фазы, необходимо сочетать с волоконными технологиями. Стекловолоконная технология позволяет конструировать сложные микроструктуры с большим набором функциональных свойств. Таким образом, разработка новых

волоконных технологий, позволяющих обеспечить российское производство прецизионными структурами, различных поперечных сечений, представляется весьма актуальной.

Один из интереснейших объектов, получаемый по стекловолоконной технологии являются фотонно- кристаллические волноводы. Для производства фотонно-кристаллических волноводов применяется множество материалов. Среди них: кварцевое стекло (плавленый кварц) SiO_2, легкоплавкие стекла, легированные стекла, полимеры.

Кварцевое стекло (аморфный кварц) является доминирующим материалом для производства фотонно-кристаллических волноводов благодаря его выдающимся оптическим и механическим свойствам, таким как высокая прозрачность в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, а также высокое сопротивление к сжатию и изгибу. Однако, различные типы легкоплавкого стекла таакже могут успешно применяться для изготовления фотонно-кристаллических волноводов, т.к. обладают гораздо более низкой температурой плавления (в районе 600 °C) и стоимость их, в основном, ниже.

Еще один тип материала – фторидные стекла, обладают высоким потенциалом для производства волноводов, оперирующих в области среднего ИК, позволяющих передавать оптическое излучение в диапазоне длин волн 2 – 9 мкм. Такие стекла содержат металлы, например алюминий или цирконий, в форме фторидов (AlF_3 и ZrF_4 соответственно). Этот относительно дорогой тип стекла обладает некоторыми преимуществами перед классическим кварцевым стеклом: малое затухание оптического излучения с длинами волн более 2 мкм, а также возможность легирования редкоземельными элементами и, как следствие, значительное снижение вероятности обрыва генерации при использовании в лазерных резонаторах.

Фосфатные стекла, основой для которых является пентоксид фосфора P_2O_5, также обладают высоким потенциалом для легирования редкоземельными элементами. Более того, концентрация примесных ионов в данном случае может быть значительно выше, по сравнению с фторидными

стеклами. Фосфатные стекла, легированные эрбием, неодимом, иттербием являются основой для волоконных лазеров с коротким резонатором, для которых характерно высокая интенсивность поглощения излучения накачки и большой диапазон оперирования. В качестве недостатков стекол такого типа можно отметить немного более узкий диапазон прозрачности по сравнению с кварцевым стеклом и низкую температуру размягчения (370°C), что накладывает ограничения на применимость материала в производстве мощных лазеров.

Халькогенидные стекла, содержащие в составе минимум один (кроме кислорода) халькогенид, например, селен, сера, теллур, обеспечивает широкое окно прозрачности в диапазоне среднего ИК, покрывая два т.н. атмосферных окна от 3 до 5 мкм и от 8 до 12 мкм, где рассеяние и поглощение инфракрасного излучения в атмосфере не столь велико [21]. Благодаря высокой оптической нелинейности халькогенидные стекла успешно применяются в изготовлении фотонно-кристаллических волноводов для генерации суперконтинуума, т.е. когерентного оптического излучения со сверхшироким спектром в несколько оптических октав. Кроме высокой оптической нелинейности халькогенидные стекла обладают высоким значением показателя преломления n ~ 2,7. Главные недостатки халькогенидных стекол – их хрупкость и токсичность. Однако, недавно на рынке появились не токсичные сорта стекол, содержащих халькогениды, что сделало этот тип материала еще более пригодным для вытяжки волноводов.

Полимерные материалы, которые на первый взгляд мало подходят для производства оптических волноводов из-за сильного затухания оптического сигнала, все же применяются при создании прочных и гибких волноводов. Не смотря на то что, разработка фотонно-кристаллических волноводов из полимеров – это абсолютно новое направление, производство классических полимерных волноводов уже давно реализовано на практике. Полимерные волокно обладают высокой числовой апертурой, которая обеспечивает их применимость в схемах для передачи данных, включающих светодиоды в

качестве источников. Более того, полимерные волокна дешевы, и просты в использовании.

Целью работы является разработка, создание и исследование нового класса волноводов - фотонно-кристаллических волноводов, направленные на расширение возможностей управления оптическими характеристиками излучения, что достигается благодаря варьированию внутренней морфологией, созданию гибридных волноводов халькогенид-стекло, а так же за счет последующей модификации их внутренних поверхностей различными полимерами и функцианализирующими частицами.

В рамках работы решались следующие **задачи**:

- Разработка конструкции фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) с различной топологией структурной оболочки;
- Разработка методического обеспечения работ, а именно: техники и методики проведения экспериментов с ФКВ;
- Определение оптических характеристик образцов полых фотонно-кристаллических волноводов;
- Разработка конструкции и создание гибридного фотонно-кристаллического волновода – халькогенид-стекло;
- Исследование оптических свойств халькогенидного фотонно-кристаллического волновода;
- Разработка методов управления электромагнитным излучение посредством функцианализации поверхности ФКВ;
- Разработка и усовершенствование методик функцианализации внутренних поверхностей ФКВ;
- Исследование оптических характеристик ФКВ с функцианализированной поверхностью.

Научная новизна работы:

- Созданы фотонно-кристаллические волноводы с различной внутренней топологией, в результате чего доказан эффект влияния толщины стенок первого слоя капилляров на спектральные свойства излучения, прошедшего через полую сердцевину волновода.
- Экспериментально показано, что возможно создание волноводов со спектральной фильтрацией излучения с шагом по спектру до 5 нм.
- Впервые в мире создана гибридная фотонно-кристаллическая структура (халькогенид - стекло) с твердым и полым дефектом, которая позволяет существенно снизить потери в ИК области излучения, улучшить механическую прочность волновода, благодаря сочетанию оболочки из электровакуумного стекла и сердцены из халькогенида.
- Показано, что функцианализация поверхностей фотонно-кристаллических волноводов приводит к новым оптическим свойствам: от спектрального смещения характеристик до изменения поляризационных, волноведущих и пространственных характеристик волноводов.

Практическая значимость исследования:

- Созданные фотонно-кристаллические волноводы с различной внутренней топологией, позволяют получать необходимые оптические характеристики с точностью до 5 нм в области оптических длин волн, что позволило применить их в процессе создания высокоэффективных солнечных элементов для преобразования световой энергии солнца в электрическую энергию.
- Созданная гибридная фотонно-кристаллическая структура (халькогенид - стекло) с твердым и полым дефектом, позволяет

существенно снизить потери в ИК области излучения, улучшить механическую прочность волновода.

- Проведенная функцианализация поверхностей фотонно-кристаллических волноводов приводит к новым оптическим свойствам: от спектрального смещения характеристик до изменения поляризационных, волноведущих и пространственных характеристик волноводов, что может быть использовано для селективного изменения характеристик в рамках одной партии произведенных ФКВ, а так же позволяет существенно расширить области применения ФКВ в качестве чувствительного элемента при изготовлении сенсорных систем.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Изменение морфологии оболочки фотонно-кристалличекого волновода позволяет управлять спектральным составом излучения.
2. Изменение химического состава стекла из которого изготавливается волноведущий дефект фотонно-кристалличекого волновода позволяет управлять пространственными характеристиками излучения.
3. Модификация внутренней поверхности фотонно-кристалличекого волновода позволяет создавать линейки функциональных устройств для применения в электронике, биологии и медицине.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting 2012), г. Саратов, Россия.
- Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting 2013), г. Саратов, Россия.
- Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting 2014), г. Саратов, Россия.
- BioPhotonics (BioPhotonics), 2015 International Conference on. IEEE, Florence, Italy
- Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике (Saratov Fall Meeting 2016), г. Саратов, Россия.
- Laser Optics (LO), 2016 International Conference, St.Petersburg, Russia

Публикации

По теме научно-квалификационной работы (Диссертации) опубликовано 8 работ (из них 1 патент и 7 статей в изданиях, входящих в список ВАК).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в разработке конструкций фотонно-кристаллических волноводов, модификации промышленных установок, корректировке производственных режимов, изучению и модификации методик по нанесению покрытий и частиц на внутренние поверхности фотонно-кристаллических волноводов, созданию экспериментальны установок для нанесения покрытий и частиц на внутренние поверхности фотонно-кристаллических волноводов, проведении экспериментов по

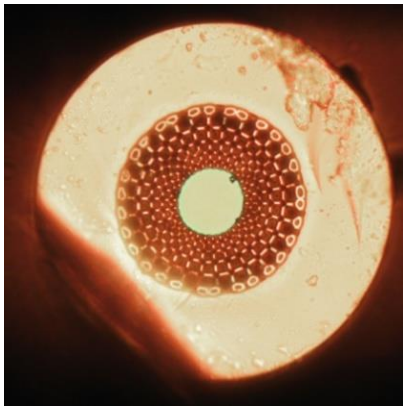
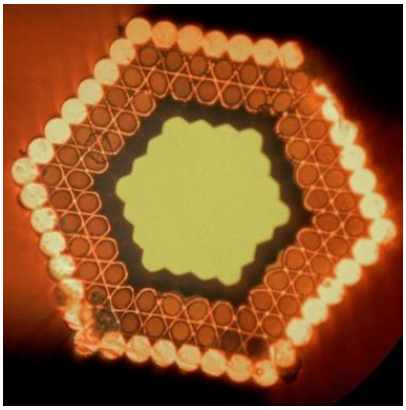
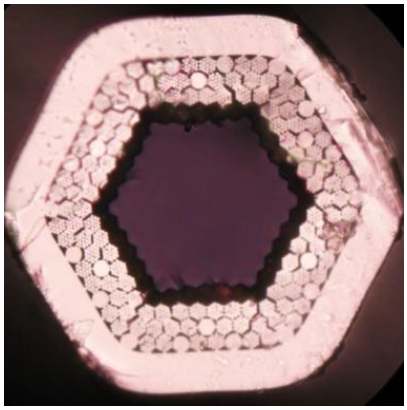
исследованию оптических свойств полученных фотонно-кристалических волноводов, модификации экспериментальных установок, обработке и интерпретации экспериментальных результатов.

Постановка исследовательских задач осуществлялась профессором, д.х.н. Д.А. Гониным (Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского), директором, к.ф.-м.н. Скибиной Ю.С. (ООО НПП «Наноструктурная Технология Стекла»), обсуждение результатов проводилось при участии д.ф-м.н. В.В. Тучина (Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского), д.т.н. В.А. Коваль (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.), д.х.н. И.Ю. Горячевой (Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского).

Структура и объем работы

Научно-квалификационная работа (Диссертация) состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из ?? наименований. Общий объем научно-квалификационной работы (Диссертации) составляет ?? страницы текста, иллюстрированного ?? рисунком

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее новизна и практическая значимость, определена цель работы, представлены основные результаты, полученные в ходе работы и основные положения, выносимые на защиту.

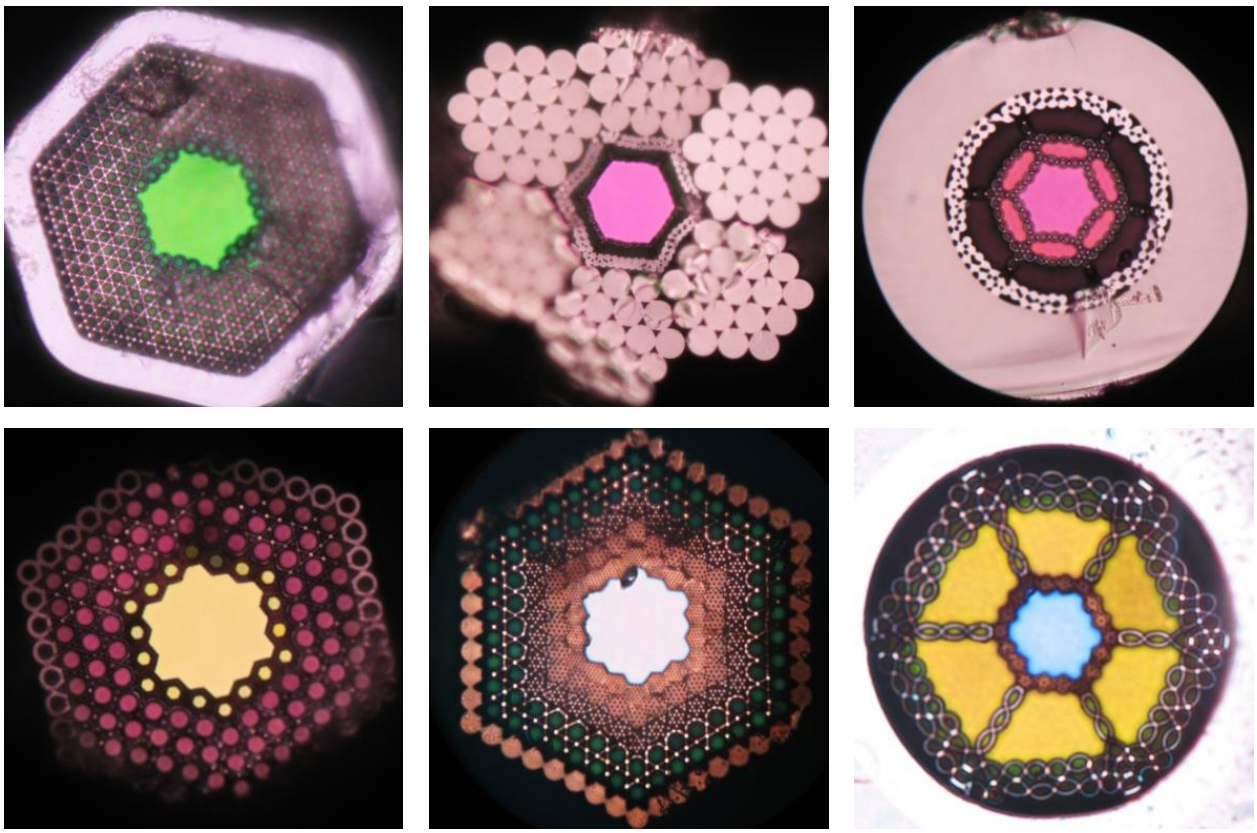


Рис.? Примеры изображений торцов фотонно-кристаллических волноводов с полой сердцевиной, снятые на микроскопе Carl Zeiss, обратные торцы которых освещены белым светом.

В первой главе описано управление электромагнитным излучением посредством изменения внутренней структуры ФКВ, приведены разработанные структуры фотонно-кристалиических волноводов, позволяющие контролировать оптические свойства излучения, описана технология изготовления и примененные методы, которые позволили получить необходимые оптические характеристики с точностью до 5 нм в области оптических длин волн, что позволило применить их в процессе создания высокоэффективных солнечных элементов для преобразования световой энергии солнца в электрическую энергию.

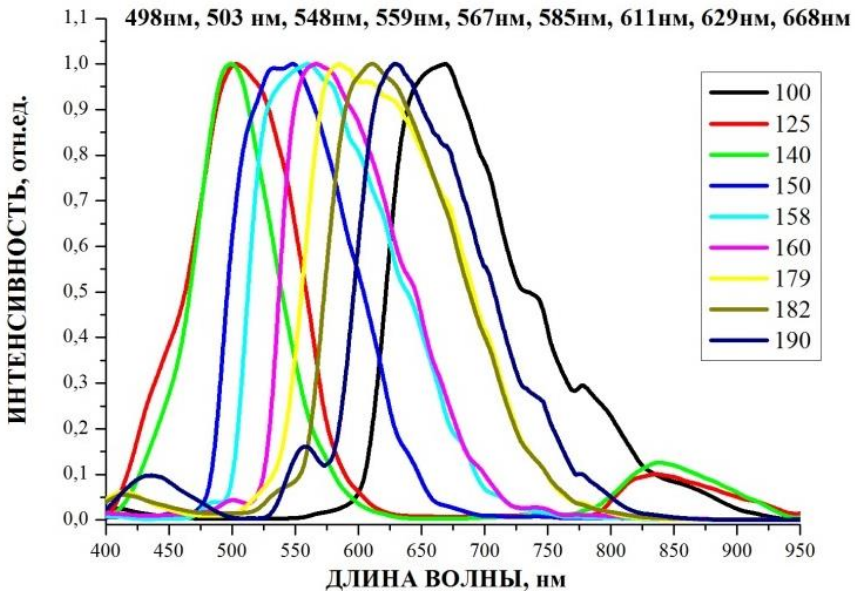


Рис.? Графики измененных спектров пропускания фотонно-кристаллических волноводов с полой сердцевиной, с диаметрами внутреннего канала лежащими в диапазоне от 100 до 190 мкм.

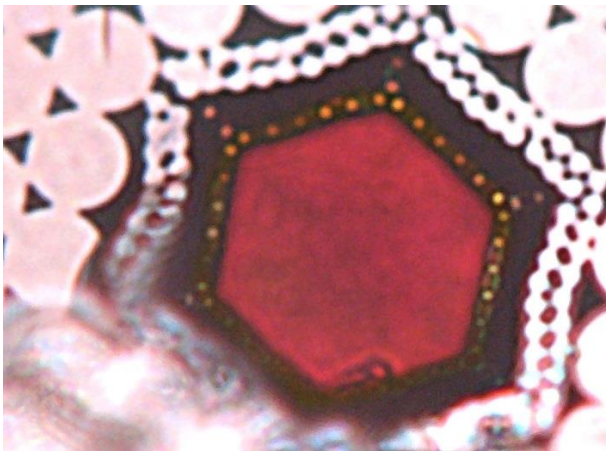
В настоящее время достигнуты высокие значения КПД фотовольтаических преобразователей. Как известно, такие элементы всегда обладают ограниченным диапазоном фоточувствительности. Как правило, ширина этого диапазона обратно пропорциональна эффективности фотоэлектрического преобразования, которую обеспечивает датчик. Поизведена разработка и сборка макетного устройства фотовольтаического преобразователя со спектрально разделенными каналами. Макет включает источник оптического излучения видимого диапазона, спектральные ФКВ-фильтры для разделения широкого спектра излучения от источника на узкие диапазоны и селективные фотовольтаические преобразователи. Также макет включает измерительное оборудование, представленное двумя цифровыми мультиметрами. Принципиально макет представляет собой схему для сравнения эффективности фотовольтаического преобразования в двух случаях: при использовании широкополосного приемника оптического излучения и при использовании селективных (узкополосных) приемников и

дополнительных оптических элементов для спектрального разделения э/м излучения и подачи на фотовольтаические элементы.

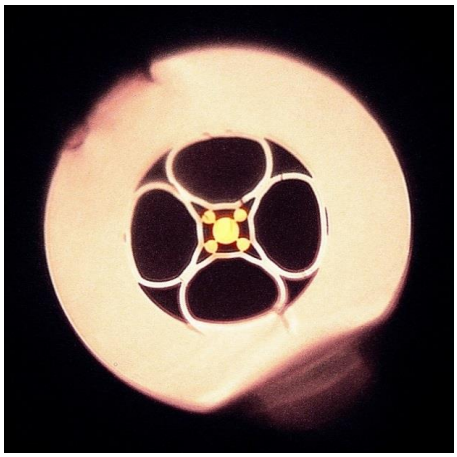
Во второй главе представлены гибридные волноводы, позволяющие управлять электромагнитным излучение посредством химического состава материала из которого изготовлены элементы конструкции фотонно-кристаллического волновода.

Рис.? Стержени из Халькогенида (65%Ga_2S:35%La_2S_3:5%La_2O_3).

Благодаря комбинированию различных материалов в процессе изготовления ФКВ удалось создать волновод с сердцевиной из халькогенида и оболочкой из стекла электровакуумной группы, что позволило использовать ФКВ для гибкого управления инфракрасным излучением и нелинейно-оптическими приложениями, в частности генерации суперконтинуума в средней инфракрасной области. В отличие от известных приемов, когда используют два типа халькогенидов с различными коэффициентами показателя преломления.



(а)

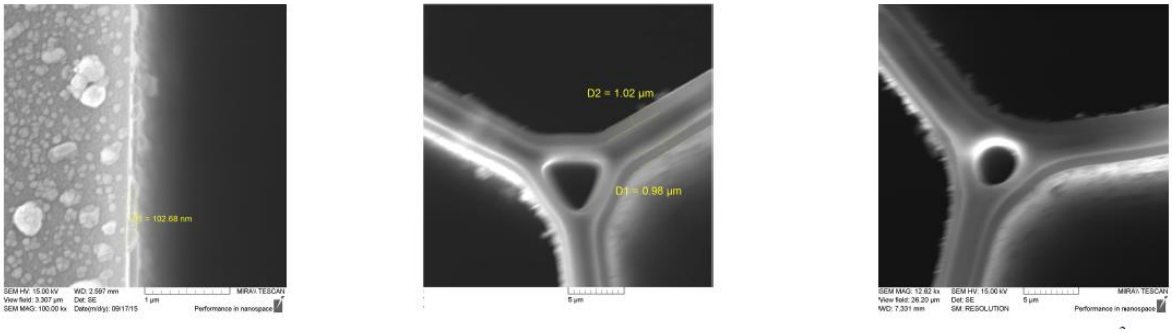


(б)

Рис.? Изображений торцов гибридных халькогенид-стекло фотонно-кристаллических волноводов (а) с полой сердцевиной и (б) с твердой сердцевиной, снятые на микроскопе Carl Zeiss, обратные торцы которых освещены белым светом).

Предложенный подход имеет два преимущества: во-первых, можно производить волокна с диаметром сердцевины близкой к оптической длине волны, которые обладают высокой нелинейностью. Во-вторых, в качестве направляющего дефекта будет использовано халькогенидное стекло, и нет необходимости использовать такое дорогое стекло для создания структурной оболочки. Более того, добавление в халькогенидное стекло обычного стекла позволяет предотвратить выброс токсичных побочных продуктов во время процедуры вытяжки волокна. Таким образом, этот подход позволит получить рентабельное производство халькогенидного волокна.

В третьей главе показана возможность управления электромагнитным излучение посредством функцианализации внутренних поверхностей фотнонно-кристаллического волновода, что позволит во-первых скорректировать оптические характеристики изготовленных волноводов, а во-вотрых существенно расширить области их применения как чувствительных элементов сенсоров. В рамках данного исследования были проведены модификации внутренних поверхностей фотнонно-кристаллического волновода ПАНИ, PDDA, Магнетитами, КТ.



(а) (б) (в)

Рис.? Изображение полианилиновой пленки, нанесенной на внутреннюю

поверхность ФКВ, с разными временами выдержки: (а) 2 мин., (б) 3 мин., (в) 5 мин, полученные с сканирующего микроскопа.

В качестве первого этапа при освоении технологии функцианализации внутренних поверхностей фотонно-кристаллического волновода выбран полианилин. Наиболее существенными факторами для его нанесения являются концентрация раствора, температура и время выдержки. Регулируя концентрацию и температуру протекания реакции можно задать необходимую форму ПАНИ покрытия, а время выдержки позволяет получить нужную толщину покрытия.

В качестве примера эффективности можно привести полученные изменения оптических характеристик фотонно-кристаллического волновода после нанесения на его поверхности покрытия из полианилина.

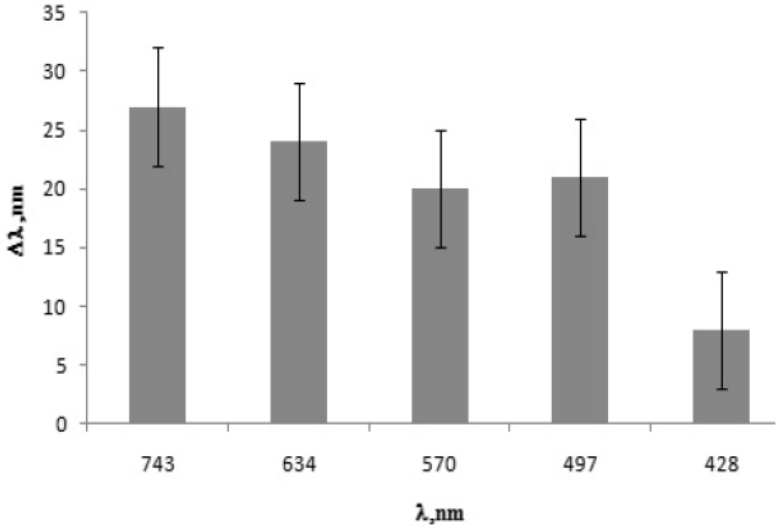
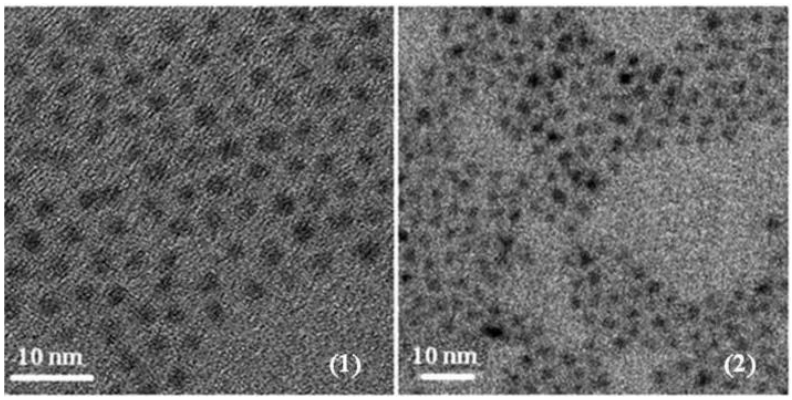
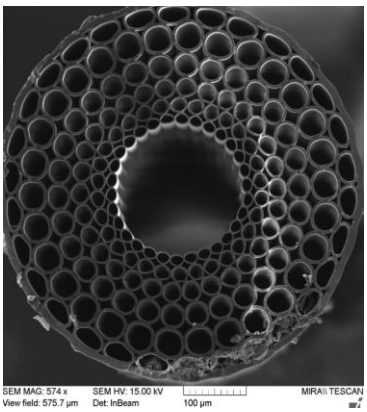


Рис.? Гистограмма смещения пиков пропускания пустого фотонно-кристаллического волновода и его же, с нанесенным на внутреннюю поверхность ПАНИ покрытием, с временем выдержки 3 минуты.

Далее рассмотрим нанесение квантовых точек на внутреннюю поверхность фотонно-кристаллического волновода.



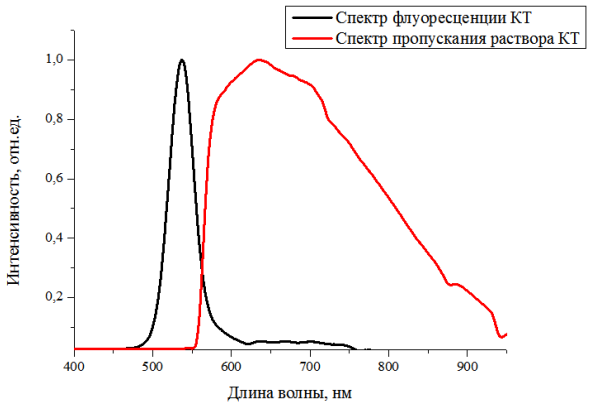
(а)



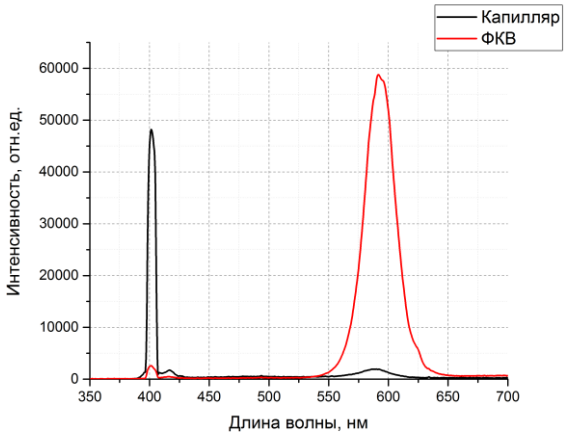
(б)

Рис.? Изображение квантовых точек (1) CdSe, а(2) CdSe/6ZnS в растворе и (б) квантовых точек, нанесенных на внутреннюю поверхность ФКВ, полученные с сканирующего микроскопа.

Для этого раствором с квантовыми точками заполняют полую сердцевину волновода, а затем высушивают, после чего квантовые точки остаются на поверхности волновода. Для достижения наиболее яркого эффекта использован фотонно-кристаллический волновод, фотонно-запрещенная зона которого лежит в районе длинны волны возбуждающего флуоресценцию квантовых точек лазера - 405нм



(а)



(б)

Рис.? Графики измененных спектров (а) флуоресценции и пропускания раствора квантовых точек в кварцевой кювете (б) флуоресценции квантовых точек нанесенных на внутренние поверхности капилляра и фотонно-кристаллического волновода с полой сердцевиной одинаковых внутренних диаметров.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

Список работ, опубликованных автором по теме Научно-квалификационной работы (Диссертации):

1.Zanishevskaya A. A., Shuvalov A. A., Skibina Y. S., Tuchin V. V. Microstructured waveguides for serological examination of blood //Saratov Fall Meeting 2014. International Society for Optics and Photonics, 2015. P. 944807-944807-8.

2.Zanishevskaya A. A., Shuvalov A. A., Skibina Y. S., Tuchin V. V. Blood typing using microstructured waveguide smart cuvette //Journal of biomedical optics. 2015. V. 20. №. 4. P. 040503-040503.

3.Patent of the Russian Federation, "Photon-crystal chalcogenide fibre and method of its production", № 2552590, 10.06.2015, Skibina Julija Sergeevna [ru]; Shuvalov Andrej Aleksandrovich [ru]; Chajnikov Mikhail Valer'evich [ru]; Silokhin Igor Jur'evich [ru]; Zanishevskaja Anastasija Andreevna [ru]; Tuchin Valerij Viktorovich [ru]; Gjunter Shtejnmaer [de].

4.Pidenko S. A., Burmistrova N. A., Pidenko P. S., Bondarenko S. D., Shuvalov A. A., Chibrova A. A., Goryacheva I. Y. The optical properties of quantum dots integrated in a hollow core photon crystal fiber //Saratov Fall Meeting 2016: Fourth International Symposium on Optics and Biophotonics. International Society for Optics and Photonics, 2017. P. 103360N-103360N-4.

5.Pidenko S. A., Burmistrova N. A., Pidenko P. S., Shuvalov A. A., Chibrova A. A., Skibina Y. S., Goryacheva I. Y. Controlled chemical modification of the internal surface of photonic crystal fibers for application as biosensitive elements //Optical Materials. 2016. V. 60. P. 283-289.

6.Zanishevskaya A. A., Skibina Y. S., Shuvalov A. A., Tuchin V. V. Microstructured waveguides for express analysis of water, coffee, tea, wine, and spirit //BioPhotonics (BioPhotonics), 2015 International Conference on. IEEE, 2015. P. 1

7. Pidenko, S. A., Pidenko, P. S., Bondarenko, S. D., Shuvalov, A. A., Burmistrova, N. A., & Goryacheva, I. Y. Modification of inner surface of photonic crystal fibers with self-assembled polyaniline films //Saratov Fall Meeting 2015. – International Society for Optics and Photonics, 2016. – С. 99171F-99171F-6.

8. Pidenko, S. A., Burmistrova, N. A., Pidenko, P. S., Bondarenko, S. D., Shuvalov, A. A., Chibrova, A. A., Goryacheva, I. Y. The optical properties of quantum dots integrated in a hollow core photon crystal fiber //Saratov Fall Meeting 2016: Fourth International Symposium on Optics and Biophotonics. – International Society for Optics and Photonics, 2017. – С. 103360N-103360N-4.