

Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов

**КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe
И CdSe/CdS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Ключевые слова: квантовые точки, халькогениды кадмия, наночастицы, нанокomпозиты, полиметилметакрилат, фотолюминесценция.

Получены композиты полиметилметакрилата с квантовыми точками CdSe и CdSe/CdS (ядро/оболочка) с высокой эффективностью люминесценции. Были изучены оптические свойства полученных нанокomпозитов при помощи время-разрешенной спектроскопии.

Key words: quantum dots, cadmium chalcogenides, nanoparticles, nanocomposites, polymethylmethacrylate, photoluminescence.

It was obtained composites of polymethylmethacrylate with CdSe and CdSe/CdS (core/shell) quantum dots with a high efficiency of luminescence. The optical properties of the nanocomposites was studied using time-resolved spectroscopy.

Введение

Квантовая точка (КТ) – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. КТ представляют особый интерес для использования в качестве эффективных люминофоров с размерно-зависимой фотолюминесценцией (ФЛ) перестраиваемой в пределах всего видимого диапазона. Их уникальные оптические свойства (высокая яркость в узком спектральном диапазоне, зависящем как от размеров самих квантовых точек, так и от их окружения) позволяют разрабатывать и создавать на их основе новые типы фотогальванических приборов, различные оптоэлектронные устройства, методы и средства идентификации и маркировки, а также элементы для перспективных сенсорных и телекоммуникационных систем [1,2].

Квантовые точки на основе халькогенидов кадмия – являются наиболее изученными и нашедшими широкое практическое применение наночастицами [3-5]. Диапазоны флуоресценции данной группы наночастиц покрывают весь видимый диапазон, ближний ИК и УФ-области спектра в зависимости от размера частиц.

Для реализации всего спектра положительных качеств КТ необходимо, во-первых, защитить наночастицы от химического воздействия окружающей среды; во-вторых, для достижения максимальной эффективности люминесценции, они должны быть изолированы друг от друга. Оба этих требования выполняются при внедрении КТ в полимерные матрицы и позволяют эффективно сочетать свойства органических и неорганических компонентов, обеспечивая тем самым новые свойства нанокomпозитных материалов [6].

Важным моментом при создании нанокomпозитов на основе квантовых точек является выбор полимера, обеспечивающего сохранение оптических свойств КТ. В качестве таких полимеров часто используются полистирол,

полиметилметакрилат (ПММА) и сополимеры на их основе [7,8].

Использование полиметилметакрилата обусловлено тем, что этот полимер прозрачен для излучения видимого и ближнего УФ-диапазона, стабилен в атмосферных условиях, обладает высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, а также высокой температурой термодеструкции.

В связи с этим полученные нами ранее квантовые точки CdSe и CdSe/CdS – ядро/оболочка были использованы для получения на их основе композитов с полиметилметакрилатом, а также изучены их оптические свойства.

Экспериментальная часть

Для получения спектров люминесценции использовался спектрофлюориметр Cary Eclipse (Varian). Время-разрешённая люминесценция было проведено с помощью автоматизированного спектрометра на базе монохроматора МДР-12, в качестве детектора сигналов использовался фотоумножитель ФЭУ-79. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером ЛГИ-21 (длина волны 337 нм, частота следования импульсов 100 Гц, длительность импульса 12 нс) и фемтосекундным титан-сапфировым лазером (длина волны 800 нм, частота следования импульсов 100 МГц, длительность импульса 50 фс, средняя мощность ~400 мВт).

Наночастицы CdSe и CdSe/CdS – ядро/оболочка получены по разработанной нами методике в водно-этанольной среде [9].

Композиты квантовых точек с полиметилметакрилатом получили двумя разными способами. Первый способ получения – диспергирование КТ CdSe/CdS в метилметакрилате и последующая полимеризация. КТ были взяты в соотношении 0,5% от массы мономера. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался дицетилпероксикарбонат в количестве 1% от массы мономера. Для полимеризации смесь

мономера, КТ и инициатора заливалось между стекол (зазор 2 мм) и выдерживалось в водяной бане при температуре 45-50 °С в течении 4-5 часов.

Второй способ получения – высушивание композита из раствора хлороформа. КТ CdSe/CdS и ПММА диспергировались в хлороформе, полученный раствор композита наносился на стеклянные пластинки и высушивался при комнатной температуре на воздухе.

Обсуждение результатов

Изучение оптических свойств полученного композита КТ CdSe/CdS с ПММА показало, что они имеют высокую эффективность люминесценции. В то же время полимеризация приводит к небольшому смещению максимума излучения с 527 нм в ММА до 531 нм в ПММА, связанный с небольшой агрегацией КТ в композите (рис. 1).

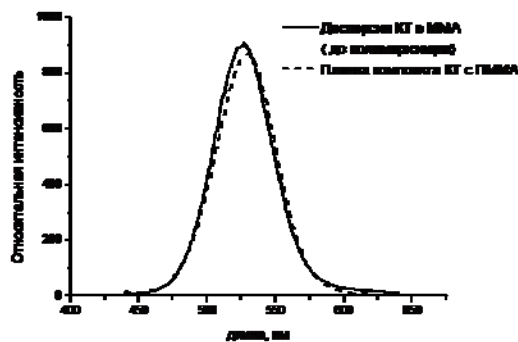


Рис. 1 – Спектры люминесценции КТ CdSe/CdS в ММА и композита с ПММА

При получении композита высушиванием раствора КТ и ПММА в хлороформе происходила агрегация квантовых точек, что приводило к снижению квантовой эффективности композита, также композиты получались непрозрачными.

Метод фемтосекундной лазерной спектроскопии как инструмент изучения быстропротекающих процессов позволяет установить механизмы люминесценции квантовых точек CdS и CdSe и наногетероструктур на их основе. Изучение механизмов люминесценции позволяет отделить люминесценцию запрещенной зоны полупроводника от нежелательной люминесценции поверхностных дефектов и изучить их по отдельности. Это позволит эффективно управлять люминесцентными свойствами квантовых точек и добиться устранения люминесценции поверхностных дефектов.

Для изучения методом фемтосекундной лазерной спектроскопии были выбраны композиты КТ CdSe и CdSe/CdS полученные по водно-этанольному методу с ПММА.

В спектрах время-разрешенной люминесценции композитов квантовых точек CdSe наблюдались 2 типа люминесценции: ярко выраженный пик люминесценции запрещенной зоны и широкий пик низкой интенсивности

соответствующий люминесценции поверхностных дефектов в более длинных волнах. На спектрах видно, что время жизни люминесценции поверхностных дефектов намного длиннее, чем время жизни люминесценции запрещенной зоны (рис. 2). Это объясняется тем, что миграция электрона к поверхности квантовой точки требует определенного времени.

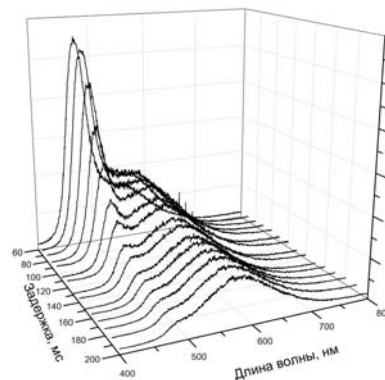


Рис. 2 – Время-разрешенный спектр люминесценции нанокompозита CdSe с ПММА

В композитах ПММА на основе квантовых точек CdSe/CdS-ядро/оболочка пик люминесценции поверхностных дефектов практически отсутствует, что связано с эффективным блокированием поверхностных дефектов более широкозонным полупроводником.

Заключение

На основе синтезированных наночастиц CdSe и CdSe/CdS с высокой эффективностью люминесценции получены композиты с ПММА двумя разными способами. Метод получения композита радикальной полимеризацией мономера дал более удовлетворительные результаты, композиты получались прозрачными и имели высокую эффективность люминесценции.

Спектры время-разрешенной люминесценции нанокompозита позволили глубже изучить механизмы люминесценции квантовых точек CdSe и CdSe/CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 14.513.11.0089.

Литература

1. V.K. Popov, V.N. Bagratashvili, L.I. Krotova, A.O.Rybaltoevskii, D.C. Smith, P.S.Timashev, J. Yang, Yu.S. Zavorotnyi, S.M. Howdle, *Green Chemistry*. 2011, 13 (10), P. 2696-2700.
2. N. Tomczak, D. Janczewski, M. Han, G.J. Vancso, *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, P. 393.
3. C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – N. 19. – P. 8706-8715.
4. P. Bhattacharya, Z. Mi, *Proceedings of the IEEE*. – 2007. – V. 95. – N. 9. – P. 1723-1740.

5. A.A. Vashchenko, V.S. Lebedev, A.G. Vitukhnovskii, R.B. Vasiliev, I.G. Samatov. *JETP letters*. – 2012. – Т. 96. – N. 2. – P. 113-117.
6. M. Striccoli, M.L. Curri, R. Comparelli. *Lecture Notes in Nanoscale Sci. and Tech.* – 2009. – V. 5. – P. 173-192.
7. M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Petrella, A. Agostiano. *Nanotechnology* – 2004. – V. 15. – P. 240-244.
8. Li Chen, Jia Zhu, Qing Li, Su Chen, Yanru Wang. *Eur. Polymer. J.* – 2007, V. 43, P. 4593–4601.
9. Е.Г. Хомяков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №5, с. 45-47, 2012

© **Р. Р. Шамилов** – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, reedish@mail.ru;
Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 30.03.13. по 10.08.13.