

УДК 621.315.5

Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CU+MN: ZNINS/ZNS С ПОЛИКАРБОНАТОМ

Аннотация. Коллоидным методом синтеза получены квантовые точки состава Cu+Mn:ZnInS/ZnS ядро/оболочка, обладающие интенсивными люминесцентными свойствами. Полученные квантовые точки были использованы для приготовления тонких пленок композита с поликарбонатом. Исследованы оптические свойства композитных пленок содержащие разное количество квантовых точек. Показано, что люминесценция композитных пленок, проявляет высокую термочувствительность, изучена кинетика люминесценции композитных пленок при циклическом температурном воздействии.

R.R. Shamilov, Yu.G. Galyametdinov
Kazan National Research Technological University

PREPARATION AND STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF CU+MN: ZNINS/ZNS QUANTUM DOT COMPOSITES WITH POLYCARBONATE

Abstract. The colloidal method was used to obtain quantum dots with the composition Cu+Mn:ZnInS/ZnS core/shell, which have intense luminescent properties. The obtained quantum dots were used to prepare thin films of a composite with polycarbonate. The optical properties of composite films containing different amount of quantum dots are investigated. It is shown that the luminescence of composite films exhibits high thermal sensitivity, and the kinetics of the luminescence of composite films under cyclic temperature action has been studied.

Полупроводниковые наночастицы – квантовые точки (КТ), обладающие уникальными размерно-зависимыми оптическими свойствами, представляют практический интерес в составе разнообразных гибридных и композитных материалах для современных светоизлучающих и оптоэлектронных устройств, а также хемо- и биосенсоров [1].

Хорошо изученные коллоидные КТ на основе халькогенидов кадмия, ввиду своей токсичности, имеют ограниченное применение.

Поэтому, в последнее время, активно исследуются КТ с аналогичными свойствами, но с экологически безопасными составляющими элементами, например, такие как ZnInS. Допирование данных наночастиц различными ионами позволяет получать КТ, обладающие потенциально полезными свойствами, например, парамагнитными, и излучающие в разной области видимого спектра [2,3].

Для практического применения КТ часто внедряют в полимерные матрицы, создавая, таким образом, нанокомпозитные материалы. При этом сочетаются не только свойства полимеров и наночастиц, но также в композитах полимер способен дополнительно увеличить эффективность люминесценции наночастиц и защитить их при взаимодействии с окружающей средой [4].

Целью нашего исследования было изготовление и исследование оптических свойств композитных пленок КТ состава ZnInS, допированные ионами марганца и меди с поликарбонатом.

Синтез гибридных КТ Cu+Mn:ZnInS/ZnS «ядро/оболочка» осуществлялся по модифицированной методике, описанный в литературе [5]. Синтез ядер Cu+Mn:ZnInS проводился при 220°C в течение 10 мин, концентрация ионов марганца и меди составляли по 5% от общего количества катионов. Нарращивание оболочки проводилось при 240°C в течение 20 мин.

Средний размер полученных наночастиц, определенный методом динамического рассеяния света составил 6 нм.

На основе синтезированных КТ и поликарбоната марки «РС-007 1с» были получены пленки композита методом спинкоутинга. Толщина полученных пленок составила около 300 нм, концентрация наночастиц в композите 1, 4 и 10%.

Светопроникающая способность полученных гибридных пленок определяются оптическими характеристиками входящих в нее компонентов. Так, пленки поликарбоната без квантовых точек (контроль) имеют светопропускаемость в видимом диапазоне 400-700 нм в пределах 91-91,6%. (рис. 1а). В композитных пленках светопропускание снижается в результате поглощения света наночастицами. Увеличение концентрации КТ в композите приводит к быстрому снижению светопропускающей способности пленок. Наибольшее снижение светопропускания происходит в УФ области, что связано с эффективным поглощением света КТ в данном диапазоне.

Люминесцентные свойства композитных пленок определяются излучением КТ Cu+Mn:ZnInS/ZnS «ядро/оболочка», так как поликарбонат не имеет собственную люминесценцию. Ядро КТ состоит из сульфида цинка и индия, легированного ионами меди и марганца. Внедрение ионов меди и марганца в полупроводник ZnInS приводит к появлению широкой полосы примесной люминесценции с максимумом при 548 нм (рис. 1б). Формирование оболочки ZnS на ядрах Cu+Mn:ZnInS позволяет увеличить интенсивность люминесценции КТ за счет эффективной пассивации поверхности ядра более широкозонным полупроводником ZnS.

Увеличение концентрации КТ в композите приводит к закономерному повышению интенсивности люминесценции. Повышение концентрации свыше 10% приводит к агрегации КТ в композите и способствует к небольшому смещению пика люминесценции в длинноволновую область, а также значительно снижает светопропускание пленок.

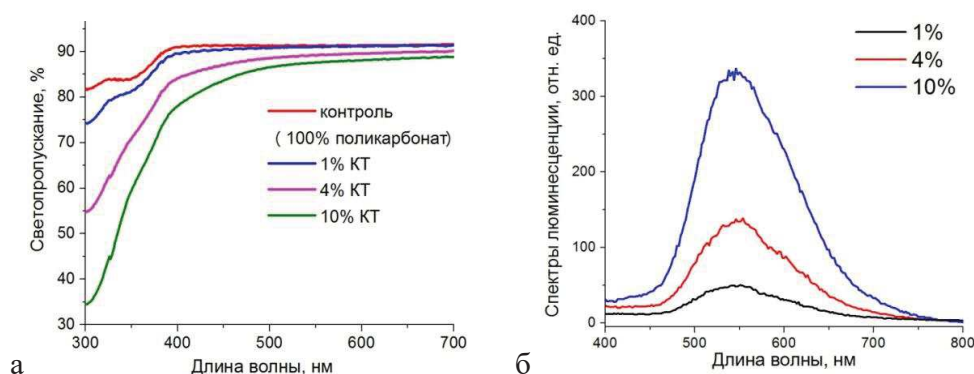


Рис. 1 - Светопропускание: (а) и люминесценция (б) пленок композитов поликарбоната с КТ Cu+Mn:ZnInS/ZnS разной концентрации.

Люминесценция КТ обусловлена электронными переходами между уровнями допированных ионов и основного полупроводника ZnInS [3]. Учитывая образование дефектов кристаллической решетки в результате внедрения этих ионов, температурное воздействие может значительно усилить экситон-фононные взаимодействия, повышая долю безызлучательных рекомбинаций зарядов.

Нами исследована температурная зависимость люминесценции композитных пленок содержащих 10% КТ Cu+Mn:ZnInS/ZnS (Рис. 2а). Спектры люминесценции записаны через каждые 5°C. Показано, что увеличение температуры на 5°C приводит к заметному снижению

интенсивности люминесценции КТ. При этом изменение люминесценции носит практически линейный характер в измеренном диапазоне температур.

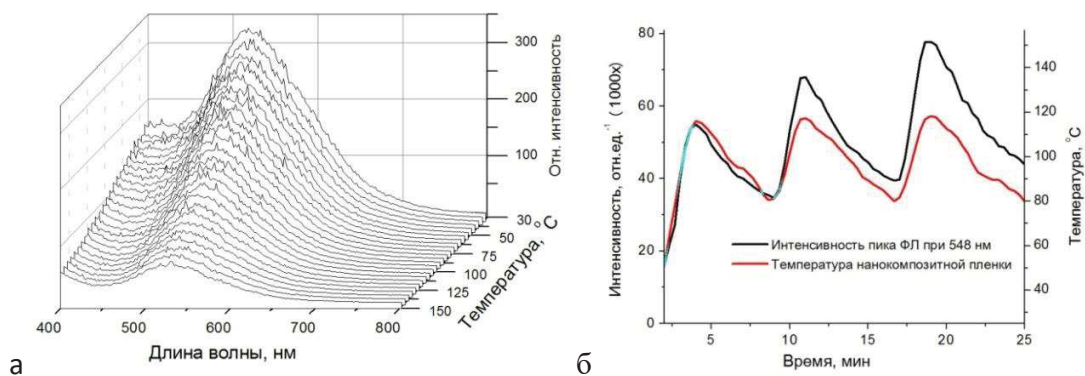


Рис. 2 - Спектры люминесценции: (а) и кинетика люминесценции (б) композитных пленок поликарбоната с КТ $\text{Cu}+\text{Mn}:\text{ZnInS}_2/\text{ZnS}$ в зависимости от температуры

На рис. 2б показано влияние температуры на кинетику люминесценции композитных пленок поликарбонат-КТ (10%). Видно, что фотолюминесценция полученных нанокompозитов обладает высокой термочувствительностью, моментально реагируя на повышение/понижение температуры. Определено, что с увеличением времени облучения происходит общее снижение интенсивности люминесценции пленок в результате фотоокисления КТ на поверхности пленок из-за длительного воздействия УФ света.

В результате проведенных исследований коллоидным методом синтезированы безкадмиевые, экологически более безопасные квантовых точки, обладающие высокоэффективной люминесценцией. Композитным пленкам на основе поликарбоната и полученных наночастиц характерна высокая светопропускаемость в видимом диапазоне наряду с интенсивными излучательными свойствами. Люминесцентные свойства пленок проявляют высокую чувствительность к температурным изменениям, что представляют практический интерес для создания термосенсорных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160009.

Список использованных источников

1. Sun K., Jung H.S., Yang J., Kar A., Li Y., Stroschio M.A., Snee P. *Microelectronics J.*, 2009, 40 (3), 644-649.
2. Galyametdinov Yu.G., Sagdeev D.O., Sukhanov A.A., Voronkova V.K., Shamilov R.R. *Photonics*, 2019, 6 (107).
3. Chen Q., Mei Sh., Yang W., Zhang W., Zhang G., Zhu J., Guo R., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2018, 28 (8), 1611-1617.
4. Striccoli, M. Curri M.L., Comparelli R. *Lecture Notes in Nanoscale Sci. and Tech.* 2009, 5, 173-192.
5. Zhang W., Lou Q., Ji W., Zhao J., Zhong X. *Chemistry of Materials*. 2014, 26 (2), 1204-1212.