

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Аль-Майяхи Хайдер Али Насер

**Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих
полупроводниковые квантовые точки**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Мурадова Айтан Галандар кызы
РХТУ им. Д.И. Менделеева, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Бугаев Лусеген Арменакович,
Южный федеральный университет, заведующий кафедрой теоретической и вычислительной физики

доктор химических наук, доцент
Межуев Ярослав Олегович,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой биоматериалов

кандидат химических наук
Дженлода Рустам Харсанович,
Институт геохимии и аналитической химии им. Д.И. Вернадского РАН, старший научный сотрудник лаборатории концентрирования

Защита состоится 30 августа 2023 г., в 12 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

(125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443 Конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте https://muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.03,
к.х.н., доцент



Мурадова А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности

Одним из актуальных направлений в электронике является создание лазеров с перестраиваемой частотой излучения, имеющих широкое применение для решения научных и прикладных задач. Наиболее доступными источниками перестраиваемого по частоте света являются лазеры на красителях. В лазерах на красителях можно осуществлять плавную перестройку длины волны генерируемого излучения в пределах диапазона, определяемого шириной линии флуоресценции. Однако данный тип лазеров имеет ряд недостатков, таких как наличие термооптических искажений, низкая фотохимическая устойчивость, препятствующая их длительному использованию в составе полимерных активных сред. Кроме того, существуют сложности работы с жидкими активными средами, содержащими растворители (метанол, этанол, толуол, бензол, ацетон и др.), в силу их токсичности и огнеопасности.

В качестве альтернативы лазерным активным средам на основе красителей могут выступать твердотельные полимерные среды, активированные квантовыми точками. Квантовые точки (КТ) – это уникальные наноструктуры, которые обладают высокой фотостабильностью, что может решить проблему деградации красителя и увеличить время эксплуатации лазерно-активной среды. Полимеры, используемые для создания активных сред, должны иметь комплекс свойств: высокую прозрачность как в области возбуждения квантовых точек, так и генерации, достаточно высокую лучевую прочность, хорошо подвергаться механической обработке, обеспечивать стабильность параметров излучения генерации и т.д. В качестве лазерно-активных сред предпочтение отдается оптически прозрачным полимерам с аморфной структурой, обладающих большой твердостью, теплостойкостью, высоким модулем упругости, а также однородностью, под которой понимается постоянство показателя преломления в объеме материала. В качестве матрицы может быть использован полиметилметакрилат (ПММА), который обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн (90 – 98 %), демонстрирует высокую оптическую стойкость при облучении. В качестве наполнителей для создания лазерных активных сред будут использоваться полупроводниковые КТ, полученные жидкофазными методами. Квантовым точкам, полученным жидкофазными методами, свойственны высокая степень монодисперсности, спектральная чистота, а также возможность прямого введения их в матрицу для создания лазерных активных сред.

Таким образом, получение полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих квантовые точки, является актуальной задачей, так как открывает новые возможности для создания лазерно-активных сред.

Цель и основные задачи исследования

Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки состава CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методики получения КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS и ядро/оболочка/оболочка CdSe/CdS/ZnS одностадийным методом.
2. Исследовать структурные и оптические характеристики полученных КТ.
3. Разработать полимерные нанокомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS.
4. Исследовать оптические и генерационные свойства полученных нанокомпозитов.

Научная новизна

1. Предложен одностадийный метод получения КТ в глицерине со структурой ядро/оболочка/оболочка. Структуры состава CdSe/CdS/ZnS отличались улучшенными фотolumинесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe. Использование глицерина в качестве реакционной среды позволило минимизировать поверхностные дефекты.

2. Разработана технология получения тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние концентрации вводимых КТ на фотolumинесцентные свойства тонкопленочных нанокомпозитов. Подобраны оптимальные концентрации для каждого типа структур, позволяющие добиться максимальной интенсивности фотolumинесценции без ее тушения.

Теоретическая и практическая значимость

1. Разработан метод получения полупроводниковых КТ в различных реакционных средах и определены оптимальные условия для получения КТ с минимальной люминесценцией дефектов.

2. Показана возможность получения тонкопленочных нанокомпозитов нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Полученный тонкопленочный нанокомпозит на основе ПММА, содержащий КТ CdSe/CdS/ZnS в концентрации 0,01 М, характеризуется максимальной интенсивностью фотolumинесценции (более чем в 4 раза по сравнению с КТ CdSe) и может быть использован для создания оптических приборов.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние температуры и реакционной среды на размер и фотolumинесцентные свойства КТ CdSe.

2. Влияние толщины и типа оболочки на фотolumинесцентные свойства КТ CdSe.

3. Одностадийный метод синтеза КТ со структурой ядро/оболочка, ядро/оболочка/оболочка.

4. Влияние типа КТ на фотолюминесцентные свойства тонкопленочных нанокompозитов на основе ПММА.

Методология и методы исследования

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований (экспериментов).

В работе использованы следующие основные методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), спектрофотометрия, спектрофлуориметрия.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (просвечивающая электронная микроскопия, метод дифрактометрии, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия), воспроизводимостью результатов экспериментов.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

XV, XVI, XVII и XVIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», «МКХТ-2020», «МКХТ-2021», «МКХТ-2022» (Москва 2019-2022); XIX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА" России (Москва 2019); XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (Москва 2020); XII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021).

Публикации

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и индексируемых в Scopus.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, включая 11 таблиц и 49 рисунков. Библиографический список насчитывает 152 наименования. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объем диссертации.

В **первой главе** проведен обзор научной литературы, в котором рассмотрены оптические свойства полупроводниковых квантовых точек (КТ), методы их получения. Рассмотрены перспективы применения квантовых точек в качестве материала для создания лазерно-активных сред, а также методы получения и области применения полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки. Особое внимание уделено квантовым точкам CdSe, возможностям модифицирования данных структур для улучшения фотолюминесцентных свойств. Изложены проблемы получения полимерных композитов на основе квантовых точек и пути их решения.

Во **второй главе** описаны методики синтеза коллоидных КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Перечислены методы исследования и испытания полученных материалов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования физико-химических характеристик полученных КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние реакционной среды, температуры, толщины, типа и количества оболочек на свойства полученных КТ. Разработаны методики получения полимерных нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS, и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Установлено влияние типа и концентрации введенных КТ на свойства полученных нанокомпозитов.

Получение квантовых точек CdSe и исследование влияния реакционной среды и температуры на их свойства

В рамках данной работы были получены КТ CdSe методом осаждения в различных реакционных средах: водно-этанольная, диэтиленгликоль, глицерин. Выбор реакционной среды был обоснован температурным диапазоном, в котором может использоваться каждая среда. Поэтому температура является основным лимитирующим фактором в процессе синтеза квантовых точек методом осаждения. Была проведена сравнительная характеристика свойств КТ, полученных в различных полярных средах.

Были получены КТ в водно-этанольной среде при температуре от 60 до 180 °С (для температуры больше 85 °С использовали автоклав). Для диэтиленгликоля температура синтеза варьировалась от 110 до 150 °С. Для глицерина температура синтеза варьировалась от 100 до 175 °С.

Для оценки размеров полученных квантовых точек использовали метод ПЭМ и анализ спектров поглощения частиц в ультрафиолетовой и видимой областях на основе эмпирического уравнения 1:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57 \quad (1)$$

Для серии образцов, полученных в водно-этанольной среде, были рассчитаны средние диаметры нанокристаллов, при увеличении температуры синтеза от 60 до 180°C происходило увеличение среднего размера нанокристаллов с 2,0 до 5,2 нм. Аналогичную зависимость наблюдали для диэтиленгликоля (110 – 150°C), где средний диаметр нанокристаллов увеличивался с 2,4 до 2,9 нм, и глицерина (100 – 175°C) – увеличение среднего диаметра нанокристаллов с 2,4 до 3,7 нм.

На рисунке 1 приведено ПЭМ изображение ядер CdSe, полученных при температуре 150°C. Средний диаметр частиц составил 3,4 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными на основе теоретических расчётов (3,5 нм).

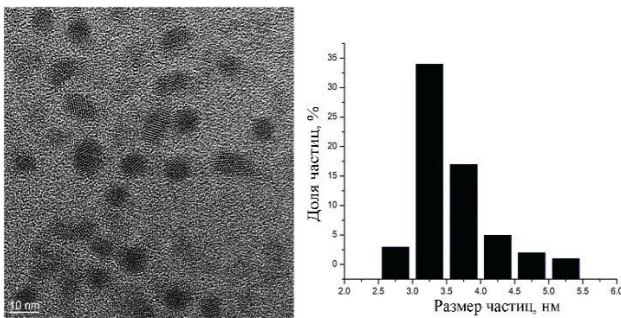


Рисунок 1 - ПЭМ изображение и распределение по размерам КТ CdSe, полученных в глицерине при 150°C

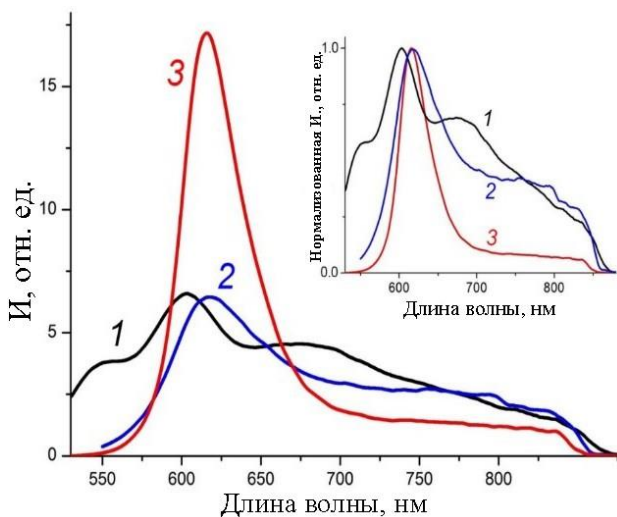


Рисунок 2 - Спектры фотолюминесценции для КТ CdSe, полученных в различных средах: 1 – водно-этанольная среда, 2 – диэтиленгликоль, 3 – глицерин

Для всех образцов исследовали фотолюминесцентные свойства. На рисунке 2 показаны спектры фотолюминесценции для КТ CdSe одного размера ~3,0 нм, полученных в различных средах. Вставка на графике (Рисунок 2) показывает разницу в длинноволновой части спектра – влияние люминесценции поверхностных дефектов. Экситонный пик люминесценции КТ, полученных в глицерине, более узкий (FWHM = 49,0 нм) и примерно в 3 раза более интенсивный. В спектре флуоресценции для КТ, полученных в глицерине, люминесценция дефектов сведена к минимуму, что не характерно для ядер без оболочки, полученных при других условиях синтеза. Эти данные могут свидетельствовать о снижении числа поверхностных дефектов при синтезе КТ в среде глицерина. Вероятно, что вязкость глицерина по сравнению с другими средами влияет на скорость переноса реагирующего вещества к граням растущего кристалла CdSe, что позволяет получать КТ с малодефектной структурой. Однако несмотря на то, что в спектрах излучения данных нанокристаллов полоса поверхностных дефектов минимизирована, существуют дефекты, которые могут приводить к безызлучательной рекомбинации экситонов и снижать суммарный квантовый выход.

Получение квантовых точек со структурой ядро/оболочка и ядро/оболочка/оболочка

Квантовые точки со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS

В работе получены КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS одностадийным методом при температурах 100 – 150°C. Исследовано влияние количества прекурсора на толщину оболочки КТ, их размер и свойства. КТ CdSe покрывали оболочкой, постепенно увеличивая концентрацию водных растворов прекурсоров кадмия и серы (массы прекурсоров представлены в таблице 1). Таким образом, было получено от двух до четырех образцов КТ CdSe/CdS в каждой линейке температур.

На рисунке 3 представлена микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/CdS, полученных при 150°C. Нанокристаллы CdSe/CdS имели мономодальное распределение по размерам, средний диаметр частиц составил $6,6 \pm 1,1$ нм.

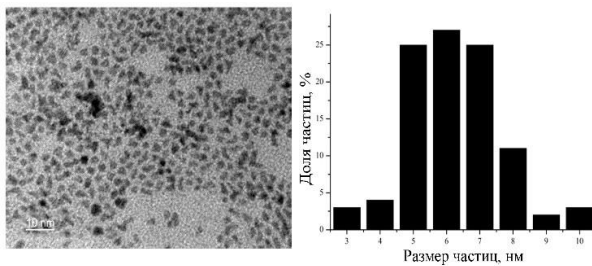


Рисунок 3 - ПЭМ изображение и распределения по размерам КТ CdSe/CdS, полученных при 150°C в глицерине

Анализ спектров фотолюминесценции показал, что при наращивании оболочки наблюдалось увеличение интенсивности фотолюминесценции, а также сдвиг максимума спектра в более длинноволновую область. Максимальная интенсивность наблюдалась для образца №2 и возрастала в 10-20 раз по сравнению со структурой ядро, дальнейший рост оболочки приводил к снижению интенсивности фотолюминесценции (Рисунок 4).

Таблица 1 - Массы прекурсоров для наращивания оболочки CdS

№	Ацетат кадмия, мг	Тиоацетамид, мг
1	33,3	4,7
2	66,5	9,4
3	133	18,8
4	266	37,5

Увеличение концентрации прекурсоров оболочки приводило к увеличению её толщины и размеров частиц: для КТ CdSe/CdS для образцов №1-№4 (Таблица 1), полученных при 100°C, размер нанокристаллов увеличивался от 2,8 до 3,3 нм; для КТ CdSe/CdS №1-№4, полученных при 125°C, размер нанокристаллов увеличивался от 3,2 до 3,6 нм; для КТ CdSe/CdS №1-№4, полученных при 150°C, диаметр нанокристаллов увеличивался от 3,4 до 6,6 нм.

Анализ спектров фотолюминесценции

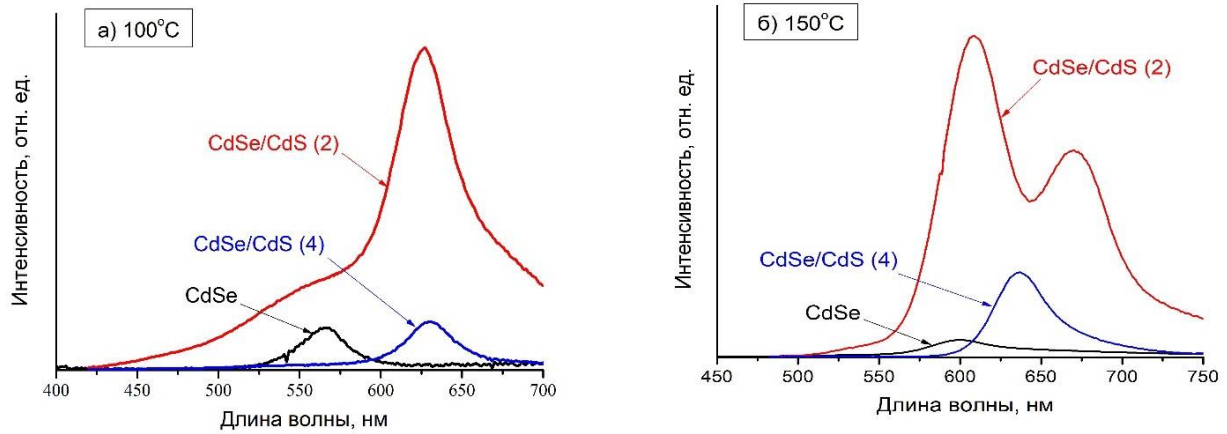


Рисунок 4 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/CdS №2, 4 при температурах 100 и 150°C

В работе исследовали кинетику люминесценции КТ CdSe и CdSe/CdS №2 (Рисунок 5). В результате экспериментов было выявлено, что кинетика люминесценции обоих типов образцов не зависит от мощности накачки лазером. Это позволило предположить отсутствие безызлучательной Оже-рекомбинации. Для КТ CdSe спад сигнала флуоресценции со временем $I_{PL}(t)$ хорошо описывается одной экспонентой:

$$I_{PL}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

где характерное время затухания составляет $\tau = 31$ нс.

Для описания временной зависимости интенсивности флуоресценции КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS оказалось недостаточно одной экспоненты. В этом случае затухание флуоресценции хорошо аппроксимировались суммой двух спадающих экспонент:

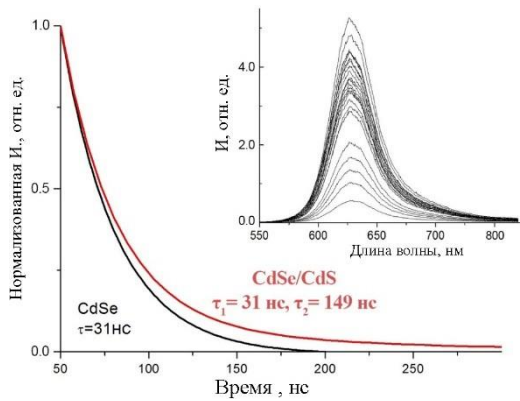


Рисунок 5 - Кинетики затухания люминесценции образцов КТ CdSe и КТ CdSe/CdS. На врезке показано изменение формы спектра с течением времени для КТ CdSe/CdS

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3)$$

где по-прежнему $\tau_1 = 31$ нс, а время затухания второй экспоненты $\tau_2 = 149$ нс. При этом вклад более долгоживущего процесса составляет порядка 10%. Наличие в зависимости $I_{PL}(t)$ для КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS второго экспоненциального слагаемого говорит о

том, что в этом случае подключается еще один независимый излучательный процесс с меньшей скоростью рекомбинации. Можно предположить, что он соответствует излучению экситонов, связанных на состояниях на границе между ядром и оболочкой.

Проводили исследование генерационных свойств КТ CdSe/CdS, полученных при 100°C. Исследовали влияние КТ CdSe/CdS на генерационные свойства красителя Нильского красного. КТ не проявляют генерационных свойств. Раствор красителя имеет порог генерации 65 мкДж. Введение КТ с концентрациями 10 – 60 масс. % в раствор красителя увеличивает порог генерации красителя от 65 до 290 мкДж (Рисунок 6).

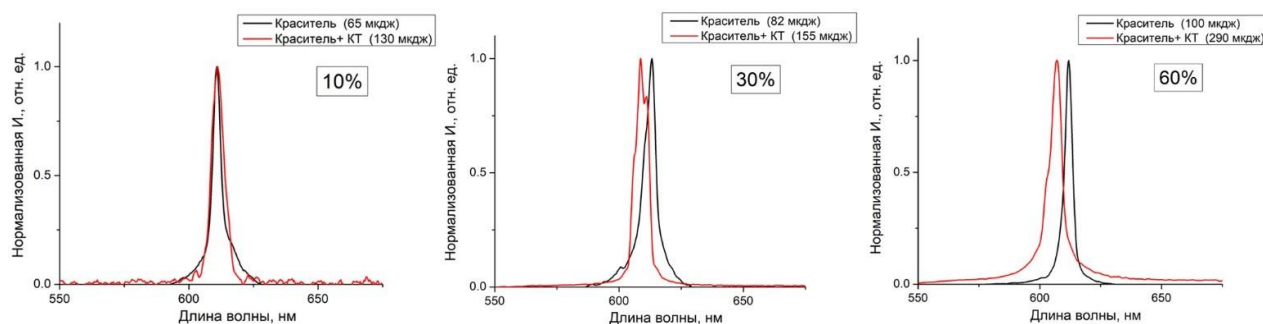


Рисунок 6 - Спектры генерации чистого раствора красителя «Нильский красный» (черная линия) и раствора красителя, содержащего КТ CdSe/CdS (красная линия)

Стоит отметить, что для системы, содержащей 30% масс. % КТ, в спектре генерации наблюдалось появление второго пика, смещённого в коротковолновую область по сравнению с чистым раствором красителя. Дальнейший рост концентрации вводимых КТ приводил к смещению пика в коротковолновую область. Подобное явление возможно из-за влияния КТ на общую с красителем люминесценцию. Общий спектр фотолюминесценции может быть аппроксимирован суммой чистых эмиссий от КТ и красителя, а именно является линейной суперпозицией отдельных спектров КТ и красителя. Поскольку пик фотолюминесценции полученных КТ CdSe/CdS – 600 нм, а чистого красителя – 613 нм, то, соответственно, чем выше будет концентрация КТ, тем сильнее будет сдвигаться пик фотолюминесценции в коротковолновую область.

Квантовые точки со структурой ядро/оболочка CdSe/ZnS

Получены КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/ZnS одностадийным методом при температурах 100 – 175 °С.

Исследовано влияние количества прекурсора на толщину оболочки КТ, их размер и свойства (Таблица 2).

Таблица 2 - Массы прекурсоров для наращивания оболочки ZnS

№	Хлорид цинка, мг	Тиоацетамид, мг
1	17	4,7
2	34	9,4
3	68	18,8
4	136	37,5

На рис. 7 представлена микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/ZnS №2, полученного при 150 °С. Диаметр частиц составил $4,1 \pm 1,2$ нм.

Увеличение концентрации прекурсоров оболочки приводило к увеличению размеров частиц и толщины оболочки. Для образцов КТ CdSe/ZnS №1-№4, полученных при 100°С, размер нанокристаллов увеличивался от 2,8 до 3,2 нм. Для образцов КТ CdSe/ZnS №1-№4, полученных при 125°С – от 2,7 до 3,7 нм. Для образцов КТ CdSe/ZnS №1-№4, полученных при 150°С – от 3,2 до 4,1 нм. Для образцов КТ CdSe/ZnS №1-№4, полученных при 175°С – от 3,2 до 4,3 нм. Стоит отметить, что для образцов №4 во всём диапазоне температур 100-175°С наблюдали наибольший разброс по размерам. На ПЭМ микрофотографиях наблюдали агрегаты частиц. Растворы КТ №4, полученных во всём диапазоне температур были нестабильны во времени.

Анализ спектров фотолюминесценции показал, что при наращивании оболочки наблюдалось увеличение интенсивности фотолюминесценции, а также синий сдвиг максимума спектра. Максимальная интенсивность наблюдалась для образца №2, полученного при 150°С и возростала в 18 раз по сравнению со структурой ядро, дальнейшее увеличение концентрации прекурсоров приводило к снижению интенсивности фотолюминесценции. Показано, что при наращивании оболочки эмиссионный пик фотолюминесценции сдвигался незначительно (Рисунок 8, 9).

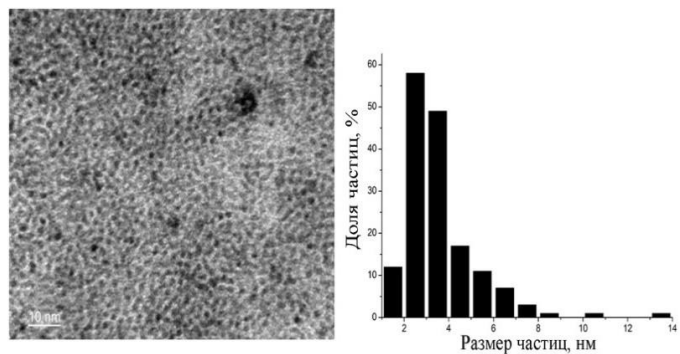


Рисунок 7 – ПЭМ изображение и гистограмма распределения частиц по размерам КТ CdSe/ZnS, полученных при 150°С

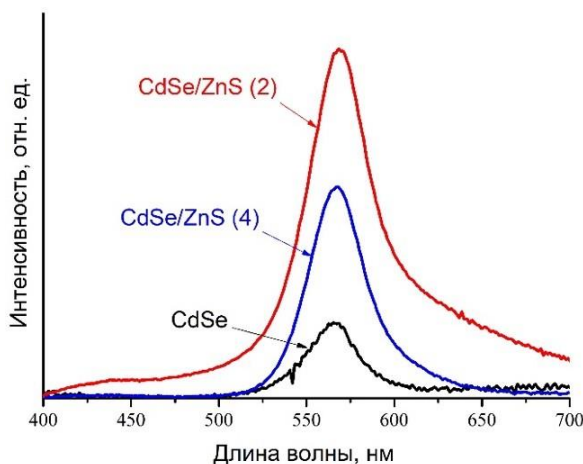


Рисунок 8 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/ZnS №2 (100°С)

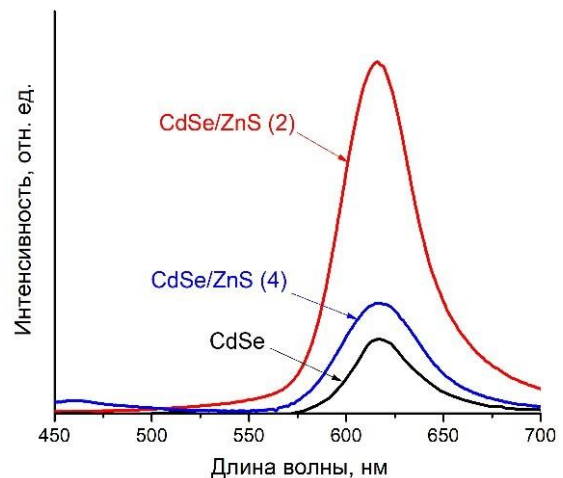


Рисунок 9 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/ZnS №2,4 (175°С)

Анализ спектров фотолюминесценции показал, что практически для всех образцов, покрытых оболочкой, наблюдалось сглаживание линии графика, что может свидетельствовать об уменьшении поверхностных дефектов при покрытии ядер CdSe оболочкой ZnS. При наращивании оболочки ZnS наблюдалось постепенное увеличение интенсивности люминесценции, однако для каждого четвертого образца было характерно снижение интенсивности в сравнении со вторым, что также свидетельствовало о нестабильности системы CdSe/ZnS №4.

Квантовые точки со структурой ядро/оболочка/оболочка CdSe/CdS/ZnS

Впервые были получены квантовые точки CdSe/CdS/ZnS одностадийным методом в диапазоне температур 100-150°C. Увеличение температуры синтеза приводило к увеличению размера квантовых точек с 3,2 до 4,1 нм.

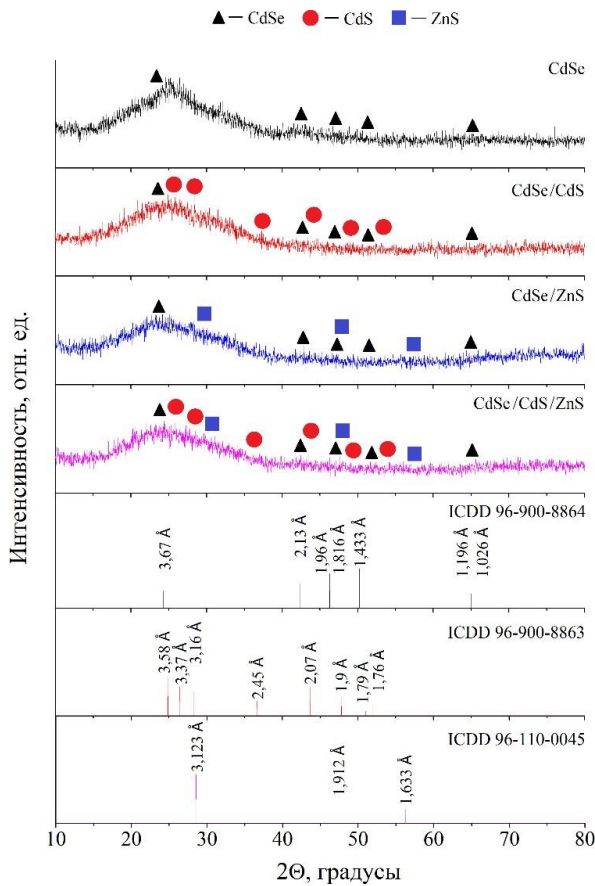


Рисунок 10 - Дифрактограмма КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 150°C в глицерине

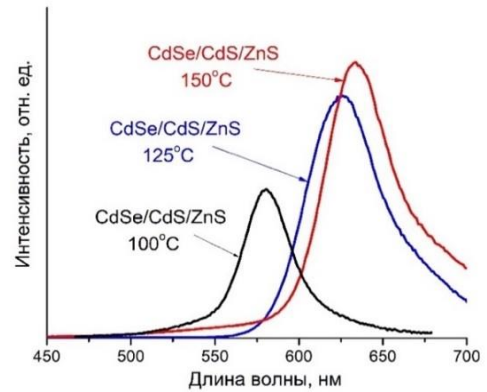


Рисунок 11 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe/CdS/ZnS

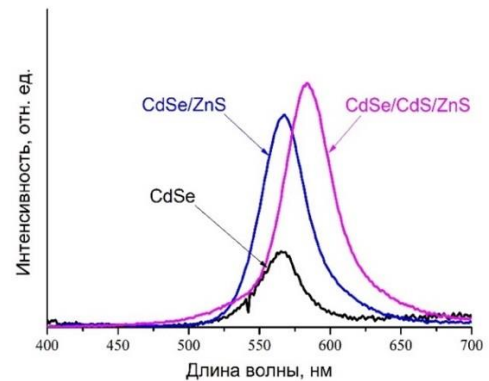


Рисунок 12 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS (100°C)

На рисунке 10 приведены рентгенограммы КТ состава CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Результаты РФА показали, что исследуемые порошки являются рентгеноаморфными. Следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдался широкий пик в области двойных брэгговских углов $\sim 20^\circ\text{--}30^\circ$, соответствующей первой координационной сфере. Это позволило предположить, что в результате синтеза происходит образование кристаллических фаз CdSe, CdS и ZnS с гексагональной структурой, соответствующей дифракционным эталонам для каждого из соединений.

Анализ спектров фотолюминесценции для КТ CdSe/CdS/ZnS (Рисунок 11) показал, что при увеличении температуры синтеза от 100 до 150 °С пик фотолюминесценции сдвигался в длинноволновую область. Было выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS демонстрируют высокую стабильность, для них характерна минимальная люминесценция дефектов. Показано, что данная методика позволяет эффективно синтезировать квантовые точки со структурой ядро/оболочка/оболочка с лучшими показателями фотолюминесценции по сравнению с ядрами КТ CdSe.

Сравнительный анализ фотолюминесцентных свойств КТ CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS (Рисунок 12) показал, что максимальная интенсивность излучения достигается для КТ CdSe/CdS/ZnS по сравнению с КТ CdSe и CdSe/ZnS, так как в них люминесценция дефектов сведена к минимуму.

Получение полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS

В работе были получены тонкопленочные нанокомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS, полученные при 100 – 175°C. В качестве матрицы использовали ПММА с молекулярной массой ~ 1000000 , оптической прозрачностью $\sim 98\%$. На первом этапе подложки, в качестве которых использовались предметные стекла для микроскопии, были отмыты и высушены. Затем на подложки методом центрифугирования наносили слой гидролизованного тетраэтоксисилана (ТЭОС) для улучшения волноводных (полное внутреннее отражение) и адгезионных свойств. Параметры подбирались таким образом, чтобы толщина образовавшейся пленки составляла 200-400 нм. Далее готовили раствор ПММА в толуоле, содержащий КТ ($C_M = 0,001 - 0,01$ М). После чего полученный раствор наносили методом центрифугирования. Толщина полученной пленки составляла от 100 до 200 мкм.

Исследовали фотолюминесцентные свойства полученных тонкопленочных нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS. Было показано, что КТ, введенные в полимерную матрицу ПММА, сохраняли свои фотолюминесцентные свойства. Пик фотолюминесценции полученных нанокомпозитов практически не смещался по сравнению с растворами КТ.

Проводили исследование влияния концентрации и типа КТ на фотолюминесцентные свойства тонкопленочных нанокомпозитов. Для этого готовили полимерные растворы, содержащие КТ с концентрациями 0,001 моль/л (**Образец №1**), 0,005 моль/л (**Образец №2**), 0,01 моль/л (**Образец №3**).

Увеличение концентрации КТ более 0,01 М приводило к снижению прозрачности полимерной пленки, тем самым ухудшая фотолюминесцентные свойства полученных тонкопленочных нанокompозитов.

Для нанокompозитов, содержащих КТ CdSe (100°C), увеличение концентрации КТ приводило к росту интенсивности фотолюминесценции на ~40%. Для КТ больших размеров наблюдалась обратная зависимость. При увеличении концентрации интенсивность фотолюминесценции нанокompозитов снижалась на ~25 % и ~70 % для КТ CdSe, полученных при 125° и 150°C, соответственно.

Было отмечено, что нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS (100-125°C) (Рисунок 13), проявляют максимальную интенсивность с концентрацией КТ 0,005 М, которая на ~30% выше по сравнению с образцами № 1 и № 3. Для нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS (150°C), с увеличением концентрации сначала наблюдался рост интенсивности фотолюминесценции на ~15 %, дальнейшее увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности на ~30 %. Для нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS (175°C), максимальная интенсивность наблюдалась при самой низкой концентрации КТ 0,001 моль/л. Ее интенсивность была на ~10% и ~20% выше по сравнению с образцами №2 и №3, соответственно.

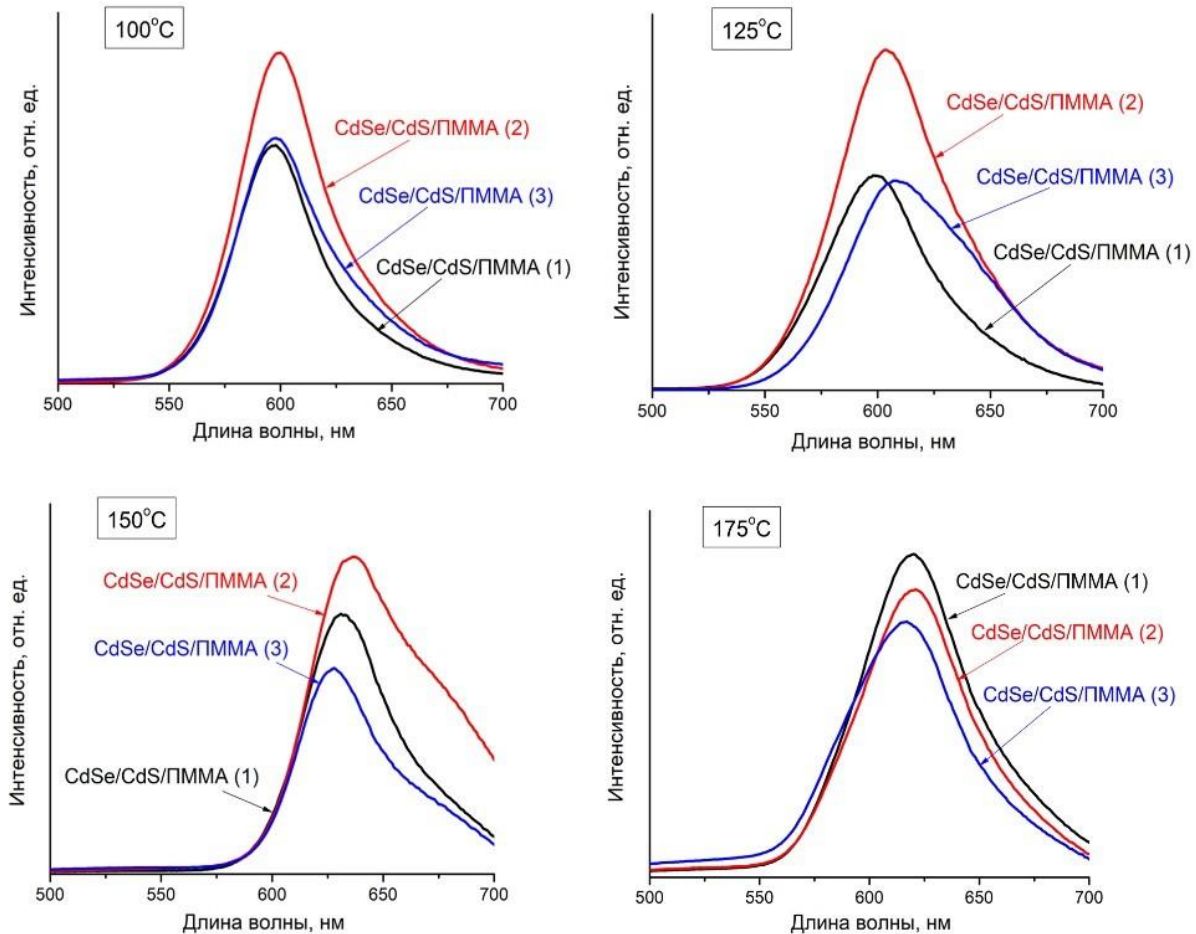


Рисунок 13 - Спектры фотолюминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS при 100°C - 175°C (№1-№3)

Было отмечено, что максимальную интенсивность демонстрируют наноконкомпозиты содержащие КТ CdSe/ZnS (100-125°C) с концентрацией 0,005 М. Для них интенсивность фотолюминесценции увеличивалась на ~70% и ~60%, соответственно по сравнению с образцами №1. Дальнейшее увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности фотолюминесценции на 40 %. Наноконкомпозиты, содержащие КТ CdSe/ZnS (150-175°C) демонстрируют максимальную интенсивность с самой низкой концентрацией КТ – 0,001 моль/л. Для наноконкомпозитов с КТ CdSe/ZnS (150°C) увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности на 45% и 10% для образца №2 и №3, соответственно. Для наноконкомпозитов с КТ CdSe/ZnS (175°C) увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности на 70% и 60% для образца №2 и №3, соответственно.

Для наноконкомпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS (125°C) максимальную интенсивность наблюдали для образца №2, которая на ~35% и ~15% была выше по сравнению с образцами № 1 и № 3, соответственно. Было выявлено, что наноконкомпозиты, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS (150°C), демонстрируют максимальную интенсивность с самой высокой концентрацией КТ 0,01 М. Интенсивность фотолюминесценции данных композитов была на ~65% выше по сравнению с образцом №1 и на 10% выше по сравнению с образцом №2. При этом стоит отметить, что увеличение концентрации КТ не приводило к смещению пика фотолюминесценции в длинноволновую область, что может свидетельствовать об отсутствии агломерации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка (Рисунок 14).

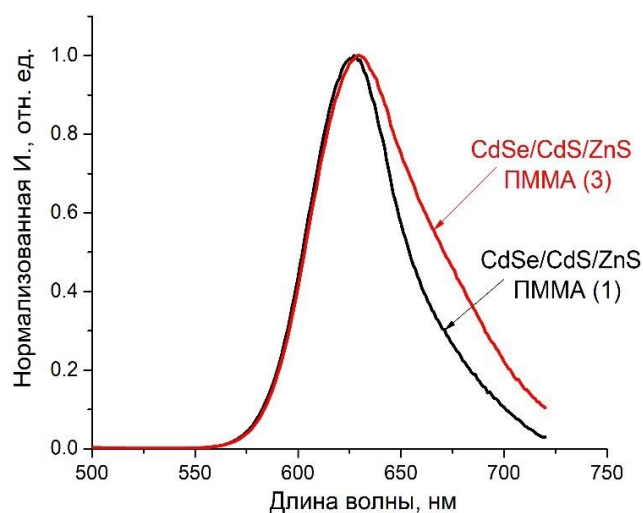


Рисунок 14 - Нормированные спектры фотолюминесценции наноконкомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS (125°C) (№1, №3)

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность:

- к. ф.-м. н., доценту Тельминову Е. Н. и к. ф. н., доценту Солодовой Т.А из лаборатории фотофизики и фотохимии молекул Томского государственного университета (г. Томск) за исследование фотолюминесцентных и генерационных свойств квантовых точек и тонкопленочных полимерных наноконкомпозитов;
- к. ф.-м. н., доценту Зайцеву В. Б. из отделения экспериментальной и теоретической физики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ) за исследования фотолюминесцентных свойств квантовых точек;
- Центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полупроводниковые квантовые точки CdSe с размерами от 2,0 до 5,2 нм в различных водно-спиртовых средах, способные флуоресцировать в видимом диапазоне длин волн. Показано, что КТ CdSe, полученные в глицерине, отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами и минимальной люминесценцией дефектов по сравнению с КТ, полученными в водно-этанольной среде и диэтиленгликоле.
2. Разработана методика получения КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS в среде глицерин при 100 – 175 °С. Показано, что наращивание оболочки CdS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 %, при этом пик фотолюминесценции сдвигался в длинноволновую область. Наращивание оболочки ZnS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 % и практически не смещало эмиссионный пик.
3. Впервые разработан одностадийный метод получения КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка в среде глицерин при 100 – 150 °С. Выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150 °С, отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe, интенсивность фотолюминесценции возрастала на ~75%.
4. Разработаны тонкопленочные наноконкомпозиты на основе полиметилметакрилата, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS. Было выявлено, что для КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS характерна общая зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации КТ: увеличение концентрации от 0,001 М до 0,01 М приводило к плавному росту интенсивности фотолюминесценции, а затем к ее падению вследствие агрегации КТ и концентрационному тушению.
5. Показано, что тонкопленочные наноконкомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150°С, с увеличением концентрации КТ, демонстрировали рост интенсивности фотолюминесценции до 65 %, что не характерно для других типов КТ. Выявлено, что увеличение концентрации КТ CdSe/CdS/ZnS не приводило к смещению пиков фотолюминесценции наноконкомпозитов в длинноволновую область, что может свидетельствовать об отсутствии агломерации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

К основным научным перспективам развития темы можно отнести исследование генерационных характеристик тонкопленочных нанокompозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки. Основными технологическими перспективами развития темы является разработка блочных полимерных нанокompозитов, содержащих полупроводниковые и перовскитные квантовые точки.

Основное содержание работы изложено в следующих статьях:

В научных статьях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. Stepanova U.A. Preparation of nanocomposites based on PMMA and CdSe, CdSe/CdS quantum dots / U.A. Stepanova, Muradova A.G, Al-Mayyahi H, Telminov E.N, Khakimov K.T, Solodova T.A, Samsonova L.G. // Russian Physics Journal. – 2022. – V. 64. № 12. – P. 2357-2363. DOI: 10.1007/s11182-022-02597-2. (*Scopus*)

2. Stepanova U.A. Improving the Photoluminescence Properties of CdSe, CdSe/CdS Semiconductor Quantum Dots for Making Solid-State Laser Active Media / U.A. Stepanova, Al-Mayyahi H., Khakimov K.T., Muradova A.G., Zaitsev V.B., Telminov E.N. // Nanobiotechnology Reports.–2022.–V.17.–№3.–P.356-365.DOI: 10.1134/S2635167622030193. (*Scopus*)

3. Степанова У.А. Разработка тонкопленочных нанокompозитов на основе ПММА и квантовых точек состава CdSe/CdS, CdSe/ZnS / У.А. Степанова, Мурадова А.Г., Аль-Майяхи Х., Тельминов Е.Н., Хакимов К.Т., Солодова Т.А., Самсонова Л.Г., Гадилов Р // Известия высших учебных заведений. Физика. –2023. –Т. 66, –№ 2. – С. 97-105.DOI: 10.17223/00213411/66/2/97.

...в статьях, в сборниках научных трудов и в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

4. Аль-Майяхи Х. Получение эпоксиполимерного нанокompозита, содержащего квантовые точки CdSe / Х. Аль-Майяхи, Степанова У.А., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Москва, 2019. –Т. 33, –№ 10. — С. 53-55.

5. Степанова У.А. Получение квантовых точек CdSe, CdSe/CdS и исследование их свойств / У.А. Степанова, Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г., Курицын Д.О. // Биохимическая физика: Труды XIX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА", III симпозиума "Современное Материаловедение". — Москва, 2019. — С. 206-208.

6. Аль-Майяхи Х. Синтез и фотолюминесцентные свойства квантовых точек CdSe, CdSe@CdS в глицерине / Х. Аль-Майяхи, Степанова У.А., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Москва, 2020. –Т. 34, –№ 8. –С. 66-67.

7. Степанова У.А. Синтез квантовых точек со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS одностадийным методом / У.А. Степанова, Аль-Майяхи Х., Хакимов К. Т., Мурадова А.Г. // Успехи в XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России: сб. науч. тр. — Москва, 2020. — С. 114-115.

8. Stepanova U.A. Development of laser-active media containing quantum dots / U.A. Stepanova, Gorbunov I.S., Al-Mayyahi H., Muradova A.G. // Book of Abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». —St. Petersburg, 2021. —С. 488.

9. Gorbunov I.S. Quantum dots for creating laser-active environment / I.S. Gorbunov, Stepanova U.A., Al-Mayyahi H., Muradova A.G // Book of Abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». —St. Petersburg, 2021. С. 390.

10. Степанова У.А. Получение перовскитных квантовых точек CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) / У.А. Степанова, Ульященко А.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Москва, 2021. —Т. 35, —№ 9. — С. 50-52.

11. Хакимов К.Т. Исследование влияния толщины оболочки на фотолюминесцентные свойства квантовых точек CdSe/CdS / К.Т. Хакимов, Аль-Майяхи Х., Степанова У.А., Горбунов И. С., Мурадова А.Г., Тельминов Е.Н // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Москва, 2021. —Т. 35, —№ 9. — С. 56- 58.

12. Хакимов К.Т. Синтез квантовых точек CdSe@ZnS со структурой ядро@оболочка / К.Т. Хакимов, Степанова У.А., Кальчужный А.С., Аль-Майяхи Х.А., Мурадова А.Г. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — Москва, 2022. —Т. 36, —№ 9. — С. 150-152.