

УДК 535.371

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРА НА СПЕКТР И КИНЕТИКУ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ В АМОРФНОЙ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

© 2019 г. А. В. Елопов¹, В. Б. Зайцев¹, Д. М. Жигунов¹, Г. А. Шандрюк²,
А. А. Ежов^{1,2}, А. С. Мерекалов², *, Л. А. Головань¹, **

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alexis@ips.ac.ru

**E-mail: golovan@physics.msu.ru

Измерения спектров и кинетики фотолюминесценции, а также спектров возбуждения фотолюминесценции наночастиц CdSe, внедренных в различные полимерные матрицы, свидетельствуют, что использование жидкокристаллического полимера в качестве матрицы позволяет увеличить время жизни фотолюминесценции и квантовый выход этого процесса.

DOI: 10.1134/S036767651901006X

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия полупроводниковые квантовые точки (КТ) – наночастицы, в которых ограничения движения носителей заряда по трем измерениям приводят к изменению их энергетического спектра, – являются объектом самых интенсивных исследований. Благодаря эффекту размерного квантования, хорошо развитой поверхности и технологичности процесса формирования КТ открывают возможности создания материалов с новыми свойствами [1–3]. В частности, меняя размер и форму наночастиц, можно управлять спектрами поглощения и испускания света [4], а также эффективностью нелинейнооптических процессов в ансамблях КТ [5, 6]. Большое значение для оптических свойств КТ имеет тот факт, что в них при комнатной температуре существуют экситоны.

Весьма привлекательной представляется идея использования КТ в качестве основы для создания сред, в которых было бы возможно усиление света и, как следствие, лазерная генерация. Если диаметр КТ достаточно мал, квантовое ограничение носителей заряда приводит к изменению ширины запрещенной зоны и появлению экситона, стабильного при комнатной температуре и имеющего энергетическую структуру, подобную атому. Это открывает новые возможности для лазерной генерации, в том числе низкий и не зависящий от

температуры порог лазерной генерации. Переходы в двухуровневой системе в полупроводниковых КТ могут использоваться для оптического усиления.

Как правило, подобные полупроводниковые оптические усилители, работающие в инфракрасном диапазоне, делают на основе соединенный $A^{III}B^V$ [6]. Между тем, наиболее отработано формирование излучающих в видимом диапазоне КТ на основе полупроводников группы $A^{II}B^VI$. В плотно упакованных КТ CdSe действительно было обнаружено вынужденное излучение, внедрение такого конденсата в микрорезонатор приводит к лазерной генерации [7–9]. С практической точки зрения было бы полезно создать нанокompозитную среду, например, полупроводниковые КТ в полимерной матрице, в которой было бы возможно усиление света. Полимеры, как правило, прозрачны в широком спектральном диапазоне и являются достаточно гибкой платформой для различных оптических устройств. Такой нанокompозит имеет особые оптические свойства, отличающиеся от свойств КТ собственно матриц [10, 11]. Ряд исследований был проведен на композитах, в которых полимер является инертной средой [4] и всего лишь иммобилизует КТ. Такие нанокompозиты представляют интерес для создания волноводов, однако лазерная генерация в них до сих пор не осуществлена.

Основным фактором, ограничивающим возбуждение внутри КТ, является оже-рекомбинация [6, 12], поэтому критическим условием для усиления света является достаточно высокая концентрация КТ. Достаточно многообещающими в этом отношении могут быть так называемые функциональные нанокompозиты на основе КТ в полимерах. [13]. В них помимо снижения подвижности КТ может происходить образование упорядоченных массивов КТ за счет самоорганизованных матриц. К таким матрицам относятся низкомолекулярные жидкие кристаллы и жидкокристаллические (ЖК) полимеры. К числу особенностей таких матриц следует отнести высокую чувствительность жидких кристаллов и ЖК-полимеров к воздействию электрического, магнитного и механического полей, а также анизотропию, вызывающую появление специфических фотонных свойств [14–17]. В отличие от нематических и холестерических ЖК, смектические ЖК-полимеры могут обеспечить кинетическую стабильность и гомогенное распределение КТ. Основными особенностями таких систем являются анизотропия нанокompозита и образование ионной связи между матрицей и поверхностью КТ. Как следствие, нанокompозиты, содержащие смектические полимеры, позволяют реализовать условия высокой концентрации (свыше 30 мас. %) КТ без фазового разделения [18].

Первым этапом исследования нанокompозитов КТ в полимерной ЖК-матрице является измерение кинетики и их спектров фотолюминесценции (ФЛ) в зависимости от концентрации КТ и типа полимерной матрицы (ЖК или аморфный полимер). Результаты такого исследования представлены в настоящей работе.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Нами были изучены высушенный золь исходных КТ CdSe, смектические нанокompозиты на основе 4-(ω -акрилоилоксигексилокси) бензойной кислоты с алифатической цепочкой с $n = 6$ (БК-6ПА) с разными массовыми долями КТ CdSe: 3, 5, 10, 15 и 30%, а также нанокompозит на основе близкого по структуре аморфного полимера на основе 3-(ω -акрилоилоксигексилокси) бензойной кислоты ПМБК-6А с массовыми долями КТ CdSe 3 и 15%. Диаметр КТ составлял 4.1 нм.

КТ CdSe и полимерные матрицы были синтезированы по методике, описанной в работе [19]. Нанокompозиты на основе ЖК и аморфных полимеров готовили путем введения золя КТ CdSe в раствор полимера в тетрагидрофуране при постоянном перемешивании. Полученный таким образом раствор композита высаживали и промывали гексаном, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Пленки композитов изготавливали следующим образом. Образец помещали между двумя подложками из политетрафторэтилена или двумя предметными стеклами и кратковременно нагревали до температуры, превышающей температуру изотропизации на несколько градусов. Как только вязкость образца становилась достаточно малой, формовали пленки. Далее образец, находящийся между подложками быстро охлаждали до комнатной температуры. Толщина пленок обычно составляла 50–150 мкм

Исследования фотолюминесцентного спектра проводились при возбуждении образцов излучением импульсного лазера на кристалле Nd:YAG Ekspla 2143A (длина волны 532 нм, частота следования импульсов 10 Гц, длительность импульсов 25 пс, плотность энергии импульса на образце не превышала $3 \text{ мДж} \cdot \text{см}^{-2}$). Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилась спектрометром Princeton Instrument Acton 2500i с ПЗС-матрицей со стробируемым усилителем, обеспечивающим регистрацию спектров ФЛ с временным разрешением. Накопление ФЛ-сигнала происходило в течение 100 нс и усреднялось по 250 спектрам. Помимо этого спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ снимались с помощью люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Спектры ФЛ золя КТ CdSe и нанокompозитов КТ CdSe в ЖК и аморфной полимерных матрицах представлены на рис. 1а. Как видно, в спектрах ФЛ присутствуют две явно выраженные полосы с максимумами на длинах волн 576 и 730 нм (2.15 и 1.70 эВ) для золя КТ CdSe. Спектр ФЛ для КТ в полимерной ЖК-матрице смещен в сторону меньших энергий фотонов, а для КТ в аморфной полимерной матрице – в сторону больших энергий. При концентрациях КТ ниже 1 мас. % не удается обнаружить указанных полос ФЛ. Коротковолновая полоса обусловлена излучательной рекомбинацией экситона в КТ. Происхождение длинноволновой полосы ФЛ связывают с уровнями поверхностных дефектов – вакансиями Se и состояниями, обусловленными взаимодействием КТ с матрицей [19, 20]. Последний фактор подтверждается возрастанием вклада длинноволновой полосы в ФЛ для КТ в матрице ЖК-полимера. Обращает на себя внимание резкое уменьшение интенсивности ФЛ для КТ в аморфном полимере по сравнению с нанокompозитом, содержащим ЖК-полимер.

Спектры возбуждения ФЛ для всех трех указанных образцов носят похожий характер (рис. 1б). Наиболее эффективное возбуждение наблюдается для длины волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} \approx 370 \text{ нм}$. При $\lambda_{\text{exc}} > 370 \text{ нм}$ происходит спад интенсивности ФЛ

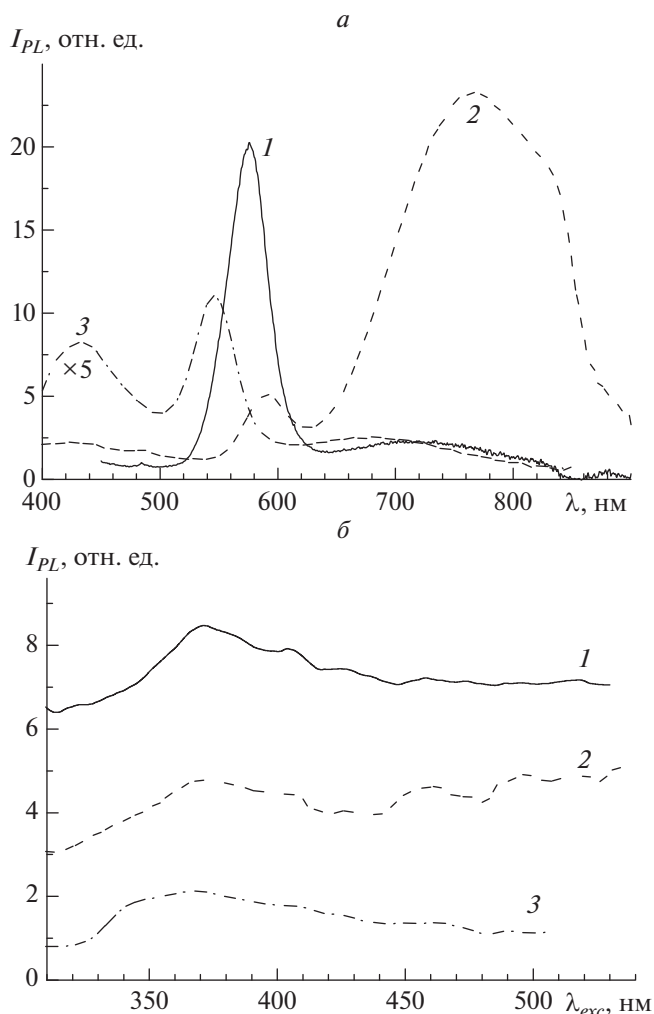


Рис. 1. *a* – спектры ФЛ КТ CdSe (1) и нанокompозитов с массовой долей КТ CdSe 15% в ЖК (2) и аморфной (3) полимерных матрицах при возбуждении излучением с длиной волны 368 нм; *б* – спектры возбуждения ФЛ КТ CdSe (1) и нанокompозитов с массовой долей КТ CdSe 15% в ЖК (2) и аморфной (3) полимерных матрицах, регистрируемые на длинах волн 576, 595 и 545 нм соответственно.

с увеличением длины волны возбуждения в золе КТ и в КТ, внедренных в аморфный полимер. Напротив, для КТ в ЖК-полимере в данной спектральной области существенного спада интенсивности ФЛ не происходит.

При возбуждении ФЛ лазерными импульсами с длиной волны 532 нм интенсивность ФЛ линейно зависит от интенсивности возбуждения вплоть до 3 мДж · см⁻². Изменение интенсивности излучения возбуждения не приводит к изменению формы спектров ФЛ.

Спектры ФЛ зависят от концентрации КТ CdSe (рис. 2). Экситонная полоса ФЛ наблюдается при концентрации КТ свыше 3 мас. %, с увели-

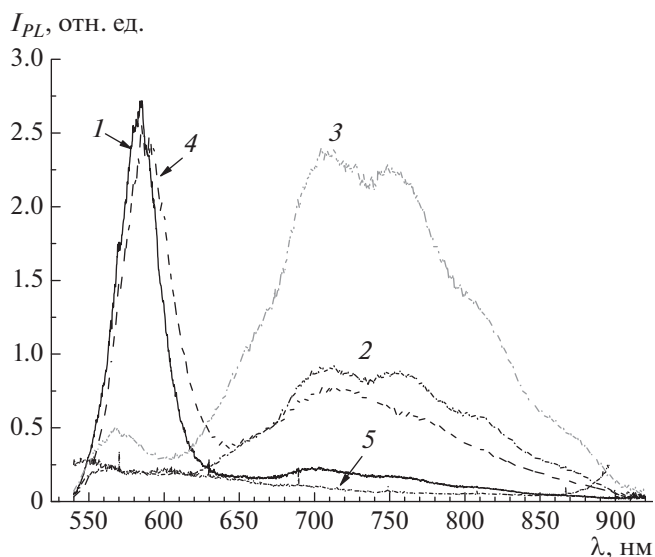


Рис. 2. Спектры ФЛ золя КТ CdSe (1), КТ CdSe в матрице ЖК-полимера с концентрацией 5 (2), 10 (3) и 30 мас. % (4) и ЖК-полимера (5) при возбуждении лазерными импульсами с длиной волны 532 нм.

чением концентрации КТ ее интенсивность возрастает. Зависимость интенсивности дефектной полосы от концентрации КТ оказывается немонотонной: для концентрации 10 мас. % эта интенсивность оказывается намного выше интенсивности экситонной полосы, тогда как при концентрации 30 мас. %, наоборот, экситонная полоса оказывается более интенсивной (ср. спектры 3 и 4 на рис. 2).

Дополнительная информация о рекомбинации носителей заряда может быть получена из измерений кинетики ФЛ исследуемых нанокompозитов (данные приведены в таблице). Кинетика спектров ФЛ после действия импульса показана на рис. 3а. Как видно из рисунка, спад сигнала ФЛ в экситонной полосе происходит за меньшие времена. Заметного смещения пика при различных временах снятия спектра не происходило. Зависимости интенсивности как для экситонной полосы, так и для полосы поверхностных состояний хорошо аппроксимировались суммой двух экспонент:

$$I_{PL} = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}},$$

где τ_1, τ_2 – времена жизни, а A_1, A_2 – амплитуды экспонент (рис. 3б).

Можно видеть, что в образцах с ЖК-полимером с увеличением концентрации КТ происходит уменьшение времен жизни экситонной полосы, похожая тенденция сохраняется и в полосе поверхностных состояний. Использование аморфного полимера в качестве матрицы приводит к

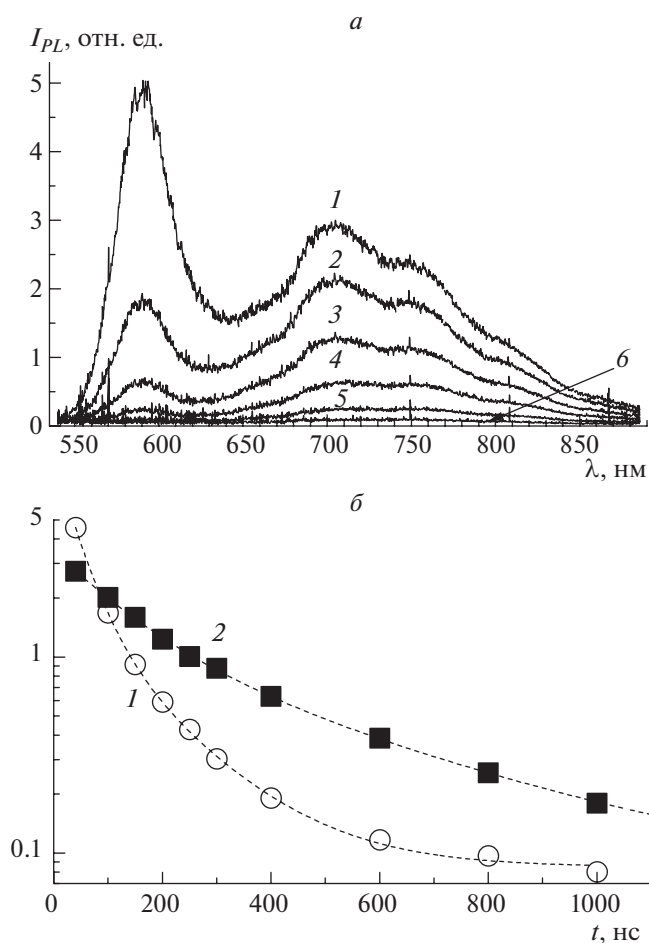


Рис. 3. *a* – спектры ФЛ КТ CdSe в ЖК-полимере при возбуждении импульсами лазера с длиной волны 532 нм спустя 0 (1), 100 (2), 200 (3), 400 (4), 800 (5), 1500 нс (6) после действия импульса; *б* – зависимость интенсивности полос ФЛ 2.1 (1) и 1.75 эВ (2) от времени для образца с содержанием КТ 30 мас %. Штриховые линии – подгонка суммой двух спадающих экспонент.

уменьшению времени жизни ФЛ по сравнению с нанкомпозитами с ЖК-полимером. Наименьшие времена жизни обеих полос оказались в аморфном образце с массовой долей КТ 15%.

С увеличением концентрации КТ с 10 до 30% времена жизни уменьшаются значительно в экситонной полосе, чем в полосе поверхностных состояний; относительные изменения составляют 50 и около 30% соответственно. Похожая тенденция сохраняется и в образцах с аморфным полимером. Для экситонной полосы ФЛ отношение амплитуд быстрой и медленной экспонент A_1/A_2 уменьшается с ростом концентрации, максимальным это отношение является в золе. В полосе поверхностных состояний подобная зависимость также прослеживается, но менее явно. В экситонной полосе при увеличении концентрации КТ с 10 до 30 мас. % отношение амплитуд уменьшается почти в 2 раза, а в полосе поверхностных состояний подобное изменение не превышает 20%. Помимо этого, можно видеть, что в полосе поверхностных состояний отношение амплитуд меньше, чем в экситонной полосе.

Аморфные образцы демонстрируют меньшие времена жизни по сравнению с нанкомпозитами с ЖК-полимерами, как в экситонной полосе, так и в полосе поверхностных состояний. В экситонной полосе отношение A_1/A_2 в образце с аморфной матрицей с массовой долей 15% больше, чем в образце с ЖК-полимером с такой же концентрацией почти в 1.5 раза, в полосе поверхностных состояний отличия не настолько существенны и составляют около 10%.

Как можно видеть из проведенных измерений, наличие матрицы приводит к увеличению числа каналов рекомбинации, что уменьшает времена экситонной полосы в нанкомпозитах по сравне-

Таблица 1. Времена спада быстрой и медленной составляющих ФЛ-сигнала и соотношение их амплитуд в золе КТ и нанкомпозитах КТ CdSe в ЖК- и аморфной полимерных матрицах

Экситонная полоса								
	CdSe 3%	CdSe 5%	CdSe 10%	CdSe 15%	CdSe 30%	Золь	CdSe 3% (аморф.)	CdSe 15% (аморф.)
τ_1 , нс		64 ± 12	63 ± 6	41 ± 7	40 ± 2	53 ± 10	70 ± 40	30 ± 10
τ_2 , нс			360 ± 100	200 ± 40	140 ± 10	210 ± 190		123 ± 60
A_1/A_2			8.14	3.15	4.65	11		5.7
Полоса поверхностных состояний								
	CdSe 3%	CdSe 5%	CdSe 10%	CdSe 15%	CdSe 30%	Золь	CdSe 3% (аморф.)	CdSe 15% (аморф.)
τ_1 , нс	150 ± 20	160 ± 30	155 ± 10	113 ± 14	122 ± 14	93 ± 20	94 ± 25	64 ± 10
τ_2 , нс	650 ± 200	610 ± 340	600 ± 40	450 ± 100	434 ± 64	450 ± 260	324 ± 322	240 ± 40
A_1/A_2	2.07	2.15	2.18	1.61	1.79	2.11	3.52	1.80

нию с золей КТ. На время жизни ФЛ влияют как концентрация КТ, так и тип матрицы. Времена жизни ФЛ в нанокompозитах с матрицей ЖК-полимера в 2 раза выше, чем в аморфных образцах с такой же концентрацией КТ. Однако наиболее существенно данное влияние проявляется в экситонной полосе. Полоса поверхностных состояний менее чувствительна, как к изменению концентрации, так и к различию в типе полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение спектров ФЛ и их кинетики для золя КТ CdSe и нанокompозитов КТ CdSe в матрице аморфного и ЖК-полимера позволяет выявить ряд особенностей влияния последнего на рекомбинацию носителей в данных нанокompозитах. В первую очередь, это влияние проявляется в возникновении в нанокompозите с ЖК-полимером высокоинтенсивной полосы 1.3–2 эВ, которая весьма слаба в золе КТ и в нанокompозите с аморфным полимером. Во-вторых, при равных массовых долях КТ ФЛ-нанокompозитов КТ с ЖК-полимером отличается большей эффективностью и большим временем жизни, чем нанокompозиты КТ с аморфным полимером. Наконец, эффективность возбуждения ФЛ в нанокompозите КТ с ЖК-полимером не спадает с увеличением длины волны возбуждения в отличие от золя КТ и нанокompозита с аморфным полимером. Указанные особенности свидетельствуют о преимуществах использования ЖК-полимера для создания нанокompозитов с КТ CdSe.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00548, синтез квантовых точек и полимерных матриц выполнен в рамках Государственного задания ИХС РАН (номер государственной регистрации АААА-А18-118011990207-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб: Наука, 2011. 188 с.
2. Bimberg D. Semiconductor Nanostructures Berlin: Springer, 2008. 357 p.
3. Green M. Semiconductor Quantum Dots: Organometallic and Inorganic Synthesis Cambridge: RSC, 2014. 277 p.
4. Park S.H., Casey M.P., Falk J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 8041.
5. Scott R., Achtstein A.W., Prudnikau A. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 4985.
6. Kolarczik M., Owschimikow N., Korn J. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2953.
7. Klimov V.I., Bawendi M.G. // MRS Bull. 2001. V. 26. P. 998.
8. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S. et al. // Science. 2000. V. 290. P. 5490.
9. Guzelturk B., Kelestemur Y., Gungor K. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 2741.
10. Gordillo H., Suárez I., Abargues R. et al. // J. Nanomat. 2012. V. 2012. P. 960201.
11. Zhang H., Liu Y., Yaj D., Yang B. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6066.
12. Klimov V.I. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16827.
13. Nyk M., Wawrzynczyk D., Szeremeta J., Samoc M. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 041102.
14. Rodarte A.L., Gray C., Hirst L.S., Ghosh S. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 035430.
15. Rodarte A.L., Nuno Z.S., Cao B.H. et al. // Chem. Phys. Chem. 2014. V. 15. P. 1413.
16. Rodarte A.L., Cao B.H., Panesar H. et al. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 1701.
17. Amaral J., Wan J., Rodarte A. et al. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 255.
18. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasiliev R.B. et al. // Macromol. 2008. V.41. P. 2178.
19. Целиков Г.И., Тимошенко В.Ю., Пленге Ю. и др. // ФТП. 2013. Т. 47. С. 633.
20. Целиков Г.И., Дорофеев С.Г., Тананаев П.Н., Тимошенко В.Ю. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1219.