

УДК 535.34, 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДА СИНТЕЗА, СОСТАВА И ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ

Степаниденко Е.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к. ф-м. н. Ушакова Е.В. (Университет ИТМО)

В данной работе были получены углеродные точки с полосой фотолюминесценции, положение которой может быть изменено в широком спектральном диапазоне путем вариации их химического состава и методов синтеза. Проведено исследование влияния химического окружения на оптические переходы в углеродных точках и предложена модель расположения люминесцентных центров в углеродных точках на основе лимонной кислоты. Кроме того, были созданы композитные материалы с высокими значениями квантового выхода фотолюминесценции на основе углеродных точек, внедренных в матрицу из нанопористого натриевоборсиликатного стекла.

Введение. Углеродные точки (С-точки) – новый люминесцентный наноматериал, отличающийся широкой полосой фотолюминесценции (ФЛ), зачастую зависимой от длины волны возбуждения, низкой токсичностью и высокой фотостабильностью. Благодаря современным методам синтеза и большому выбору органических молекул-прекурсоров стало возможно получение С-точек с настраиваемой полосой излучения от синей до ближней инфракрасной (ИК) области спектра с высокими значениями квантового выхода (КВ) ФЛ. Простота синтеза и отсутствие атомов тяжелых металлов в составе в сочетании с уникальными оптическими свойствами позволяют применять С-точки для тераностики, создания устройств “зеленой” фотоники и др.

На сегодняшний день существует ряд проблем, связанных с определением внутренней морфологии С-точек и идентификацией их люминесцентных центров. Сложность состоит в том, что свойства и состав наночастиц сильно зависят от используемых прекурсоров и методов синтеза. Комплексный анализ, включающий исследование влияния химического окружения на оптические переходы в С-точках, позволяет установить параметры структуры С-точек, выявить ее связь с условиями синтеза и определить влияние исходных молекул на энергетическую структуру С-точек. Другой проблемой является создание композитных материалов на основе С-точек с высокими значениями КВ ФЛ при разработке устройств фотоники, так как в твердом состоянии С-точки склонны к агрегации и тушению ФЛ. Для сохранения оптических свойств С-точек необходимо либо модифицировать их поверхность, либо подбирать подходящую матрицу. Актуальной задачей для ученых также остается создание С-точек с ФЛ в красной и ИК областях спектра с высокими значениями КВ ФЛ и стабильной полосой ФЛ.

Данное исследование посвящено изучению состава и свойств С-точек, полученных различными методами синтеза из разных прекурсоров и направлено на решение вышеупомянутых проблем.

Основная часть. Сольвотермальным методом синтеза были сформированы два вида С-точек из лимонной кислоты (ЛК), а также два вида С-точек из флороглюцинола. Композитные материалы были получены путем пропитки пористого натриевоборсиликатного стекла (средний размер пор составил 8 нм, объем пор 15%) растворами сольвотермальных С-точек с последующим нагревом при 50 °С для удаления растворителя из пор. Методом микроволнового нагрева в печи MicroSYNTH MA143 (Milestone) были получены пять видов С-точек на основе о-фенилендиамина (о-Ph). Синтезированные наночастицы очищали от молекулярных остатков с помощью диализа. Методом шаблонного синтеза в кремниевых микросферах (средний диаметр пор 3,00±0,15 нм) были получены С-точки из органических красителей: родамина 6Ж (Rh) и IR1061.

Спектры поглощения образцов были получены с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu), люминесцентные характеристики были исследованы с помощью спектрофлуориметра FP-8200 (Jasco), а также конфокальных лазерных сканирующих микроскопов LSM 710 (Zeiss) и MicroTime 100 (PicoQuant) для определения стационарных и временных параметров ФЛ, соответственно. Для исследования морфологии С-точек были получены ИК-спектры на спектрофотометре Tenzor II (Bruker), спектры комбинационного рассеяния на спектрометре micro-Raman inVia (Renishaw). Химическая структура С-точек, полученных шаблонным методом, была исследована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) с использованием фотоэлектронного спектрометра ESCALAB 250Xi с излучением AlK_{α} .

В работе было показано, что добавление к ЛК этилендиамина и мочевины способствует формированию С-точек с ФЛ в синей и зеленой области спектра, соответственно. Различия в оптических переходах обусловлены формированием различных молекулярных групп на поверхности С-точек. Были проведены исследования оптических свойств С-точек из ЛК и этилендиамина в средах с различным значением pH и в растворах разной полярности. На основе полученных данных было предложено, что в качестве центров ФЛ в С-точках выступают различные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), встроенные в sp^3 -гибридизированную углеродную матрицу, а поверхность С-точек имеет алифатические и полимерные цепи, содержащие гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы.

Было исследовано влияние прекурсоров и растворителей различной природы на процесс синтеза. Показано, что, в отличие от воды, диметилформамид и формамид могут выступать в роли как растворителя, так и прекурсора, приводя к смещению полосы ФЛ С-точек на основе o-Ph в длинноволновую область. Добавление ЛК к o-Ph приводит к образованию люминесцентных центров в основном из производных ЛК. Таким образом, варьируя растворители и используя дополнительные прекурсоры были получены С-точки с ФЛ в широком спектральном диапазоне.

Был разработан метод создания люминесцентного композитного материала с широкой полосой ФЛ на основе С-точек, в котором удалось преодолеть агрегацию и самотушение С-точек. Выбранная прозрачная матрица из натриевоборосиликатного стекла является универсальной: она подходит для внедрения С-точек различного химического состава, позволяя сохранять и даже улучшать оптические свойства С-точек.

Был продемонстрирован уникальный шаблонный метод синтеза, который позволяет получать С-точки из органических красителей с ФЛ в длинноволновой области спектра. Показано, что чем выше температура отжига, тем больше формируется центров с оптическими переходами в коротковолновой области спектра. В результате были получены С-точки с ФЛ в ИК-диапазоне и максимальным КВ = 0,28%.

Выводы. Предложенная модель морфологии С-точек позволяет лучше понять природу их ФЛ. На основе полученных данных было установлено, как растворители, прекурсоры и методы синтеза влияют на оптические свойства С-точек, что в будущем позволит создавать наночастицы с заданной структурой электронных уровней энергии. Было показано, что С-точки являются перспективными для создания композитных люминесцентных материалов для новых высокоэффективных светодиодов. Кроме того, в работе был предложен простой шаблонный способ получения С-точек с излучением в ближней ИК области и высоким для данного диапазона значением КВ ФЛ. Таким образом, результаты работы могут применяться в дальнейшем для разработки и создания новых С-точек и материалов на их основе для создания современных устройств фотоники и биомедицины.