

*В.Н. БОРЩЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук, А.М. ЛИСТРАТЕНКО<sup>1</sup>, канд. техн. наук,  
М.А. ПРОЦЕНКО<sup>1</sup>, канд. техн. наук, И.Т. ТЫМЧУК<sup>1</sup>, канд. техн. наук, А.В. КРАВЧЕНКО<sup>1</sup>,  
А.В. СУДЬЯ<sup>1</sup>, Н.И. СЛИПЧЕНКО<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук, Б.Н. ЧИЧКОВ<sup>3</sup>, д-р техн. наук*

## НАНОМАТЕРИАЛЫ В ОПТИЧЕСКОМ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННОМ ПРИБОРОСТРОЕНИИ

### Введение

Анализ тенденций развития перспективных материалов и технологий показывает, что основные усилия исследователей сосредоточены на создании объектов с размерами, сравнимыми с длиной пробега электрона – наноструктур. Наноматериалы, сырьем для создания которых являются отдельные атомы, молекулы, молекулярные системы, наночастицы размером не более 100 нм обладают принципиально новыми, часто уникальными свойствами, отличающимися от свойств макрообъектов за счет резкого повышения реакционной способности наночастиц вследствие их высокой удельной поверхности. В нанометровом масштабе возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые квантовой механикой, размерным квантованием в малых структурах и другими явлениями и факторами. В то же время электронная структура ответственна за такие свойства материала, как оптическое поглощение, электронная проводимость, химическая реакционная способность, механические характеристики. Поэтому наноструктуры обнаруживают существенно иные свойства, чем материал в объеме, которые можно использовать в практических целях. В этой связи нанотехнология открывает новые перспективы перед электроникой, оптикой, химической промышленностью, энергетикой, медициной, биотехнологией и многими другими областями науки и техники.

К приоритетным активно развивающимся в последние годы научным направлениям также относится создание прозрачных полимерных композиций, содержащих наноразмерные наполнители, которые открывают новые перспективы перед оптическим и оптико-электронным приборостроением [1].

Высокотехнологичная и относительно дешевая полимерная оптика является средством для решения технических задач, связанных со снижением трудоемкости сборки, улучшением конструкций и надежности различных оптических приборов.

Вместе с тем новые полимерные материалы подтвердили свою перспективность не только для обычной оптики, но и для целей лазерной оптики и техники, где используются полимерные линзы, отклоняющие пластинки, призмы, а в качестве новых твердотельных активных сред разработаны органические стекла, активированные генерирующими органическими красителями.

Люминофорсодержащие полимеры и композиты привлекательны в качестве люминесцентных зондов, оптических сред для люминесцентных солнечных концентраторов, электролюминесцентных органических светодиодов, важных для создания современных электронных приборов, а также энергосберегающих источников света.

Современной тенденцией является разработка на основе оптически прозрачных полимеров фотохромных и других так называемых «умных» материалов (*smart materials*). Значительный масштаб новейших исследований имеет целью синтез и изучение полимеров с нелинейно-оптическими свойствами [2].

Цель работы (обзора) – поиск и анализ данных, полученных по результатам теоретических и экспериментальных исследований, а также из литературных источников и патентов

за последние десятилетия в области оптического и оптико-электронного приборостроения. Обобщение полученных данных и рекомендаций для создания оптически прозрачных нанокомпозитов. Результаты работы могут быть полезны для исследований по дальнейшему совершенствованию наносодержащих прозрачных полимерных композитов и конструктивно-технологических решений не только для оптических устройств, но и для изделий скинтилляционной техники, светотехники, фотовольтаики и многих других применений.

### **1. Нанополлимерные оптически прозрачные композиты**

Полимерные нанокомпозиты – это полимерные материалы, которые наполнены частицами, имеющими хотя бы один из размеров в нанометровом диапазоне. Основные отличия нанокомпозитов от макро- и микрокомпозитов заключаются в огромной удельной поверхности раздела наполнитель-матрица, в большой объемной доле межфазной границы и малыми средними расстояниями между частицами наполнителя. При создании полимерных нанокомпозитов основной задачей полимерной матрицы является обеспечение совместности с наночастицами, обеспечение равномерности распределения наночастиц. Поэтому к полимерам для получения композитов предъявляются следующие требования: хорошая адгезия к поверхности наполнителя, высокая прочность и ряд других свойств, позволяющих проводить технологические процессы получения полимерных нанокомпозитов. Необходимый уровень вязкости для пропитки или смешения с дисперсными наполнителями, теплостойкость в условиях переработки в изделия и др. Надо отметить и стабилизирующую роль полимеров. В композитах особое значение имеет наполнитель – вводимые добавки, поскольку электрические, магнитные, оптические и другие свойства материала, как правило, существенным образом зависят от соответствующих характеристик наночастиц. Большое значение имеет взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей на молекулярном уровне, которое может приводить к синергизму полезных свойств органического и неорганического компонентов материала.

Для их создания используется наполнение полимеров наночастицами благородных металлов или полупроводников размером 1 – 20 нм, в которых сильная пространственная локализация валентных электронов приводит к появлению свойств, отличных от свойств как твердого тела, так и изолированных молекул. Наиболее перспективны для получения квантово-размерных эффектов частицы, размер которых не превышает 10 нм [2, 3].

Из-за высокой поверхностной энергии и присутствия на поверхности функциональных групп, способных к взаимодействию, наночастицы склонны к агломерации и комкованию. Поэтому при обычном смешении с расплавами полимеров размеры большей доли частиц находятся в микронном и субмикронном диапазоне. Обработка поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными адсорбироваться на межфазных границах и препятствовать агрегации, существенно повышает степень дисперсности частиц в полимерной матрице. Таким образом, ПАВ и блокировка функциональных групп на поверхности частиц позволяют частично решить проблему агломерации. Нанокомпозиты, содержащие высокие концентрации нанокристаллической компоненты, становятся фактически гибридными материалами со сравнимым содержанием нанокристаллов и полимерной матрицы.

При благоприятных условиях (однородное распределение нанокристаллов, отсутствие их коагуляции, монодисперсность) наноматериал представляет собой гомогенную оптическую среду, рассеяние света и реологические свойства которой подобны свойствам полимерной матрицы даже при высоких концентрациях нанокристаллов, а оптические и физические свойства представляют собой суперпозицию свойств обоих компонентов. Малые размеры наночастиц приводят к тому, что полимерные нанокомпозиты можно рассматривать как оптическую среду, и для нее как для однородной среды могут быть введены оптические параметры – показатель преломления и показатель поглощения. В этом отношении наноструктурирование является новым способом создания оптических сред, в которых получаемый комплекс свойств не может быть достигнут иными способами. Наибольшая концентрация

в органической матрице может быть получена для неорганических нанокристаллов, покрытых стабилизирующими их низкомолекулярными оболочками. Общим свойством оптических нанокомпозитов является то, что введение в матрицу больших концентраций нанокристаллов приводит к изменению свойств и структуры матрицы. При этом изменения тем больше, чем выше концентрация вводимых нанокристаллов. Но величина, с которой начинается проявляться этот эффект, различна для разных типов нанокомпозитов. Этот эффект наблюдается независимо от способа синтеза и состава нанокомпозита.

Наночастицы, встроенные в исходные полимеры, не вызывают рассеяния света, если они распределены равномерно и их размер намного меньше длины волны излучения. Показатель преломления материала с введенными наночастицами определяется выражением

$$n = \frac{n_1 V_1 + n_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad (1)$$

где  $V_1$  и  $V_2$ , а также  $n_1$  и  $n_2$  – объемы исходного материала и наночастиц и показатели преломления исходного материала и наночастиц соответственно.

При большой концентрации наночастиц показатель преломления нанокомпозита со встроенными наночастицами может намного превышать показатель исходного материала, что увеличивает световыход светоизлучающих полупроводниковых светодиодов или светопропускание для полупроводниковых приемников света и оптических систем [3 – 5].

## **2. Обзор полимерных и нанополимерных оптически прозрачных структур, систем и устройств**

### **2.1. Кремнийорганическая композиция для соединения оптических элементов**

Компоненты некоторых узлов оптических систем (объективы, окуляры, оборачивающие системы, ахроматические клинья, сложные призмы, зеркальные отражатели, светофильтры, поляризаторы, сетки и т.п.) соединяют вместе в моноблоки. В качестве соединительного вещества используют различные кремнийорганические соединения, которые позволяют улучшить технологичность конструкций и эксплуатационные характеристики оптических систем. Существует много способов соединения, такие как склеивание, спекание, оптический контакт, сваривание и паяние. При этом соединительное вещество должно удовлетворять следующим требованиям: не изменять оптические свойства соединенных деталей, обеспечивать достаточную механическую, химическую, термическую и световую прочность соединения.

В качестве оптического контакта между источником света и фотоприемником применяют кремнийорганические смазочные композиции, которые обеспечивают максимальное светопропускание в контакте, устойчивы в диапазоне температур минус 70 °С – плюс 200 °С. Они не токсичны, обладают химической инертностью по отношению к конструкционным материалам, имеют низкую зависимость вязкости от температуры и высокую адгезию к поверхностям контакта. Однако известные кремнийорганические композиции имеют в своем составе функциональные группы, которые приводят к сшивке полимера и образованию твердых соединений.

Для соединения и герметизации оптических элементов с помощью пластичной основы и загустителя в работе [6] предложена новая композиция, состоящая из смеси полидиметилсилоксановой и полиметилфенилсилоксановой жидкости с вязкостью от 3000 до 40000 мм<sup>2</sup>/с при температуре 20 °С и загустителя диоксида кремния. При этом композиция имеет показатель преломления 1,41 – 1,43 и значение пенетрации (густоты) 160 – 280 единиц. Причем, она работает в интервале температур от минус 70 °С до плюс 300 °С, при следующем составе, мас. % (табл. 1):

Состав оптической композиции

Основа (смесь полидиметилсилоксановой и полиметилфенилсилоксановой жидкости)	90-96
Загуститель – диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	10-4

Основа кремнийорганической композиции представляет собой смесь полиметилсилоксановой жидкости (ПМС), общей формулы:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , с вязкостью от 1000 до 50000 мм<sup>2</sup>/с и полиметилфенилсилоксановой жидкости (ПФМС), общей формулы:  $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO} [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_k [\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_m \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , где  $k/m=10/1$ , с вязкостью от 10000 до 20000 мм<sup>2</sup>/с в соотношении ПМС – 60 – 40%, ПФМС – 40 – 60%.

Процесс изготовления кремнийорганической композиции заключается в следующем. В емкость, снабженную обогревателем, перемешивающим устройством и термометром, загружают 180 – 270 г ПМС жидкости с вязкостью 1000 – 20000 мм<sup>2</sup>/с и 270 – 180 г ПФМС жидкости с вязкостью 10000 – 20000 мм<sup>2</sup>/с, содержимое емкости перемешивают и получают 450 г смеси с вязкостью 3000 – 20000 мм<sup>2</sup>/с, являющуюся основой композиции, затем добавляют 50 – 20 г порошка диоксида кремния, массу нагревают до температуры 40 – 60 °С и перемешивают в течение 3 – 4 часов. После чего полученную массу охлаждают до комнатной температуры, выгружают и анализируют по показателям качества:

- 1) внешний вид – бесцветная прозрачная мажеобразная пластичная масса;
- 2) пенетрация при 20 °С – 160 – 280 единиц;
- 3) показатель преломления ( $n_d^{20}$ ) при 20 °С – 1,41 – 1,43;
- 4) морозостойкость (температура застывания), °С – минус 70;
- 5) термическая стабильность, % потери веса при 300 °С в течение двух часов – 1,0.

Кремнийорганическая композиция не токсична, обладает химической инертностью по отношению к конструкционным материалам, имеет низкую зависимость вязкости от температуры и высокую адгезию к поверхностям контакта. Высокая вязкость основы композиции (3000 – 40000 мм<sup>2</sup>/с) и малое изменение ее значения с температурой обеспечивает нормальную работу оптических приборов, плавный ход и четкое фиксирование подвижных деталей зимой и летом.

## 2.2. Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами

Пластмассовые сцинтилляторы (ПС) являются твердыми растворами активирующих добавок в полимерных основах. История их развития начинается в 1950 г., когда была получена первая сцинтилляционная композиция на основе полистирола с птерфенилом. Создание ПС стало новым направлением в развитии сцинтилляционного метода благодаря их уникальным свойствам:

- высокое быстродействие (0,5 – 3 нс);
- высокая прозрачность к собственному излучению;
- технологичность, простота производства и обработки (возможность получения ПС практически неограниченного размера и заданной формы);
- устойчивость к влаге, атмосферным и механическим воздействиям;
- относительно высокая радиационная стойкость;
- достаточная устойчивость сцинтилляционных характеристик в широком температурном диапазоне;
- относительная дешевизна;
- высокая пожаробезопасность и нетоксичность.

На сегодня широко в качестве полимерной основы ПС используют полистирол и винилтолуол. Основные сцинтилляционные характеристики пластмассового сцинтиллятора на основе винилароматического полимера:

- световой выход ~ 8500 фотон / МэВ;

- основная полоса излучения – 420 нм;
- продолжительность сцинтилляций – 0,9 нс нарастания и 2 – 3 нс спад сцинтилляционного импульса.

Современное развитие физического эксперимента требует создания новых совершенных приборов на базе сцинтилляторов с улучшенными временными характеристиками и значениями светового выхода. Но при этом они должны быть достаточно дешевыми, чтобы иметь возможность создать широкомасштабное производство детекторных устройств для экспериментов в физике высоких энергий. Таким образом, возникает потребность в улучшении свойств ПС, создании более быстрых и эффективных пластмассовых сцинтилляторов по сравнению с традиционными ПС [7 – 9].

Рассматриваемое в данной работе техническое решение относится к области создания материалов для сцинтилляционной техники, а именно к пластмассовым сцинтилляторам с наноструктурированными люминофорами.

Предложенный в [10] ПС может быть использован в ядерной физике, физике высоких энергий, в радиационной химии, в атомной промышленности, радиационной медицине, в рентгеновской и гамма-астрономии. При диагностике термоядерного синтеза, при определении времени жизни позитронов и в ряде других задач, в которых широко применяют быстрореагирующие пластмассовые сцинтилляторы с малым временем высвечивания.

Наибольший световой выход среди ПС имеют сцинтилляторы на замещенной полистирольной основе, содержащие в качестве первичного люминофора п-терфинил или РРО (1 – 2 % массы), а в качестве вторичного люминофора 1,4-дистирилбензол или РОРОР (0,1 – 0,2 %; массы). Их световой выход относительно антрацена достигает 60 – 65 %.

За прошедшее с 60-х годов XX века время не было еще предложено ни одного принципиального технического решения, которое позволило бы значительно увеличить световой выход ПС. Световой выход трехкомпонентного ПС (полимерная основа, первичный люминофор, вторичный люминофор) в первую очередь зависит от эффективности переноса энергии электронного возбуждения от полимерной матрицы к первичному и, далее, к вторичному люминофору. Из-за низкой концентрации вторичного люминофора перенос энергии к нему происходит за счет фотонного механизма, что приводит к увеличению длительности сцинтилляции и уменьшению светового выхода сцинтиллятора. Низкая концентрация вторичного люминофора в ПС позволяет уменьшить самопоглощение, благодаря чему можно получить больший световой выход. Попытка повысить эффективность переноса энергии за счет увеличения концентрации вторичного люминофора приводит к росту самопоглощения и, следовательно, к снижению светового выхода ПС, поэтому такое техническое решение применяется только в случае тонкопленочных (0,001 – 0,01 см) ПС, которые имеют узкую область применения.

Задача предложенного в [10] технического решения – получение нового ПС с принципиально новым распределением первичного и вторичного люминофоров в полимерной матрице, благодаря чему достигается эффективность безызлучательного переноса энергии от первичного к вторичному люминофору близкая к 100 %.

Технический результат, который может быть получен при осуществлении этого решения:

- 1) световой выход нового ПС относительно антрацена до 100 – 110 %;
- 2) коэффициент ослабления света на длине волны, соответствующей максимуму в спектре флуоресценции вторичного люминофора  $0,0015 – 0,0025 \text{ см}^{-1}$ ;
- 3) длительность сцинтилляции 1 – 3 нс.

Поставленная задача решается тем, что создан новый ПС, состоящий из полимерной основы, которая содержит первичный и вторичный люминофоры, соединенные атомами кремния в наноразмерные разветвленные макромолекулы. Суммарное число звеньев первичного и вторичного люминофоров в макромолекуле от 3 до 45. Отношение числа звеньев первичного люминофора к числу звеньев вторичного:

$$2 \leq \frac{N_{L1}}{N_{L2}} \leq 14 \quad (2)$$

где  $N_{L1}$  – число звеньев первичного люминофора в макромолекуле, а  $N_{L2}$  – число звеньев вторичного люминофора в макромолекуле. Расстояние между центрами любых двух соседних звеньев не более 1,2 нм.

В качестве полимерной основы может быть использован любой полимер из группы винилароматических полимеров. При этом первичный люминофор выбирают из группы соединений, у которых максимум длинноволновой полосы спектра поглощения находится в интервале от 270 до 350 нм. Квантовый выход флуоресценции при этом не менее 5 %. Вторичный люминофор выбирается из группы соединений, у которых максимум длинноволновой полосы спектра поглощения находится в интервале от 330 до 400 нм. Квантовый выход флуоресценции не менее 30 %. Увеличение светового выхода сцинтиллятора и сокращение длительности сцинтилляции достигается благодаря тому, что в наноразмерной разветвленной макромолекуле с заявляемыми параметрами эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от звеньев первичного к звеньям вторичного люминофора может достигать 100 %.

В обычном трехкомпонентном сцинтилляторе (с равномерным распределением молекул первичного и вторичного люминофоров в объеме полимерной матрицы) эффективность безызлучательного переноса энергии не превышает 0,1%. В обычном сцинтилляторе происходит излучательный перенос энергии электронного возбуждения от первичного к вторичному люминофору, эффективность которого не может быть больше квантового выхода первичного люминофора. Для основных первичных и вторичных люминофоров, применяемых при создании ПС, эффективность излучательного переноса не превышает 50 – 60 %, при этом световой выход ПС относительно светового выхода антрацена 60 – 65 %. Следовательно, увеличение эффективности безызлучательного переноса энергии до 100 % приведет к возрастанию светового выхода ПС до 100 – 110 % относительно антрацена.

Уменьшение коэффициента ослабления света на длине волны, соответствующей максимуму в спектре флуоресценции ПС (увеличение прозрачности), достигается выбором максимального соотношения между звеньями первичного и вторичного люминофоров:

$$k = \frac{N_{L1}}{N_{L2}} \quad (3)$$

Выбор максимального соотношения обусловлен необходимостью минимизации поглощения вторичного люминофора на длине волны, соответствующей максимуму его флуоресценции. Увеличение соотношения приводит к возрастанию прозрачности и, одновременно, к уменьшению эффективности безызлучательного переноса энергии в результате увеличения расстояния между звеньями первичного и вторичного люминофоров. Во избежание этого люминофоры распределяются в макромолекуле таким образом, чтобы расстояния между центрами каждого звена одного вторичного люминофора и группой, состоящей из звеньев

$$n_{L1} = \frac{N_{L1}}{k} \quad (4)$$

первичного люминофора, было минимальным, как это показано на рис. 1.

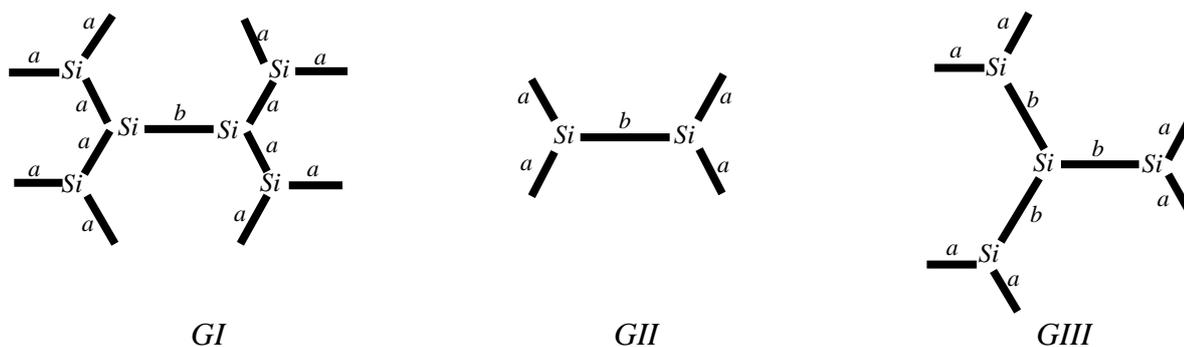


Рис. 1. Схемы строения разветвленных наноразмерных макромолекул

На рис. 1 схематически представлено строение разветвленных наноразмерных макромолекул с разным соотношением числа звеньев первичного и вторичного люминофоров:

$$GI: \frac{N_{L1}}{N_{L2}} = \frac{12}{1}, \quad (5)$$

$$GII: \frac{N_{L1}}{N_{L2}} = \frac{4}{1}, \quad (6)$$

$$GIII: \frac{N_{L1}}{N_{L2}} = \frac{6}{3}. \quad (7)$$

Индексом *a* отмечены звенья первичного люминофора, а индексом *b* – звенья вторичного люминофора. Наноструктурированный наполнитель – наноразмерные разветвленные макромолекулы, состоящие из звеньев, соответствующих первичному и вторичному люминофорам, получают с помощью одной из реакций металлоорганического синтеза (Судзуки, Кумадэ, Стилле, Ульмана), а также взаимодействием хлор- или алкоксисиланов с литий- или магнийорганическими производными.

Заготовку сцинтиллятора получают смешением наноструктурированного наполнителя с полимером, выбранным в качестве основы, в двухшнековом смесителе с возвратным каналом (при температуре 180 °С и частоте вращения шнеков 600 об/мин). Далее прессованием (при температуре плит 180 °С) получают образцы ПС диаметром 25 мм, высотой 10 мм. Поверхность образцов тщательно полируют.

Световой выход ПС измеряют на калиброванном амплитудном спектрометре. Длительность сцинтилляции измеряют осциллографом с шириной полосы 1000 МГц. Величину коэффициента ослабления света на длине волны, соответствующей максимуму собственной флуоресценции, определяют с помощью спектрофотометра.

### 3. Новые нанополимерные материалы для осветительных устройств

#### 3.1. Новые материалы и способы диспергирования наночастиц

Наночастицы, такие как квантовые точки (quantum dots – QDs), вызывают большой интерес для применения в осветительных устройствах. Они могут, например, служить неорганическим люминофором в преобразовании синего света в другие цвета с узкой полосой излучения и подстраиваемой частотой излучения с помощью размера QDs, чтобы иметь возможность получить высокое качество белого цвета.

Однако внедрение наночастиц во многие типы полимеров приводит к комкованию наночастиц. Следовательно, актуальной технической задачей является создание альтернативной системы наночастица – полимер, особенно полимерной системы с квантовыми точками, в которой были бы устранены причины агрегации наночастиц, а полимерные матрицы имели

высокие значения температуры стеклования  $T_g$  до 150 – 200 °С, например фотохимически стабильные силиконсодержащие полимеры.

Силиконсодержащие полимеры могут иметь гораздо более высокую термическую стабильность и приемлемый коэффициент светового пропускания, чем у других органических полимеров. Однако QDs с обычными поверхностными защитными молекулами не диспергируются в силиконах и показывают агрегацию, приводящую к уменьшению светопропускания.

Таким образом, существует проблема примешивания наночастиц в силиконсодержащие полимеры. Разделение фаз между наночастицами и полимерами вызывает агломерацию QDs и резко понижает квантовый выход, и коэффициент световой проходимости через смеси наночастицы/полимер.

В [11] предложено техническое решение, позволяющее получить хорошо диспергированные QDs слои в силиконах с использованием защитных молекул, которые могут сами присоединяться к поверхности QDs. Была разработана группа защитных молекул совместимых с силиконами. Эти защитные молекулы могут легко покрыть QDs и обеспечить формирование однородных QDs/силиконовых полимерных композитов. Эти защитные молекулы состоят из двух частей; одна часть соединяется с внешними незащищенными атомами на кристаллической поверхности QDs, а другая часть совместима с силиконовой матрицей. С помощью поверхностной модификации наночастицы можно легко смешивать с силиконовой матрицей. Новые матрицы могут образовывать очень тонкие прозрачные пленки. Пленки имеют высокую термическую стабильность и могут использоваться в качестве новых люминофоров, преобразующих свет. При выборе сочетающихся силиконовых полимеров и поверхностных защитных молекул для наночастиц появляется возможность гомогенно смешивать большинство обычных наночастиц в любой указанной кремнийорганической матрице. Образованные тонкие пленки матрицы наночастицы/силикон имеют высокий коэффициент световой проходимости и не уступают по стабильности по сравнению с наночастицами в чисто неорганических матрицах.

Нанополимер, получаемый с помощью данного способа, можно использовать как самостоятельно, так и в полимерном изделии. Представляется возможным обеспечить люминесценцию с высоким квантовым выходом и стабильностью. Кроме того, полимер может быть стабильным относительно влияния температуры и фотохимии. В данном способе наночастицы могут диспергироваться в полимере равномерно и исключать процессы агломерации.

Такие люминесцентные материалы также могут успешно применяться в осветительных устройствах. Настоящее техническое решение может быть применено в осветительных устройствах, включающих источники света и преобразователи света, выполненные так, чтобы превращать часть излучения светового источника в свет преобразователя, который представляет собой твердый полимер, полученный в соответствии с предлагаемым техническим решением.

Люминесцентные наночастицы могут, например, включать соединения полупроводниковых наночастиц II – VI групп, выбранные из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe и HgZnSTe.

В другом варианте люминесцентными наночастицами могут быть, например, соединения полупроводниковых наночастиц III – V групп, выбранные из группы, состоящей из GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs и InAlPAs.

Таким образом, примененный в осветительном устройстве силиконовый нанокompозит по предлагаемому техническому решению, с высокой эффективностью способен передать

световое излучение с длиной волны, выбранной из диапазона 420 – 750 нм при температурах до 100°С – 200°С.

### 3.2. Светодиод с изменяемым индексом преломления

Предложенное в [12] техническое решение относится в целом к светоизлучающим диодам (светодиодам) и, в частности, к светодиодам с улучшенным выходом излучения. Сущность технического решения и требуемый технический результат раскрывается с помощью рис. 2.

Рис. 2 иллюстрирует светодиод с многослойным рассеятелем. Многослойный светодиод включает в себя полупроводниковый материал **1**, образующий *p-n*-переход. Полупроводниковый материал **1** включают GaAsP и GaN полупроводниковые слои. Полупроводниковый материал **1** капсулирован тремя оптически прозрачными полимерными слоями **2**, **3** и **4**. Материалы слоев **2**, **3** и **4** выбираются так, чтобы показатели преломления слоев постепенно уменьшались от слоя, близко расположенного к полупроводниковому материалу **1** до слоя, граничащего с воздухом. Это приводит к уменьшению разницы между значениями показателя преломления полупроводникового материала **1** и капсулирующего первого слоя **2**, между первым слоем **2** и вторым слоем материала **3**, между слоем **3** и третьим слоем **4** и, наконец, между третьим слоем **4** и воздухом. Хотя в примере реализации технического решения просветляющая система состоит из трех слоев, для достижения требуемого технического результата может использоваться любое количество слоев. В приведенном примере слои **2**, **3** и **4** имеют индексы преломления 3,3, 2,49 и 1,5 соответственно, индекс преломления полупроводникового материала GaAsP имеет значение 3,4.

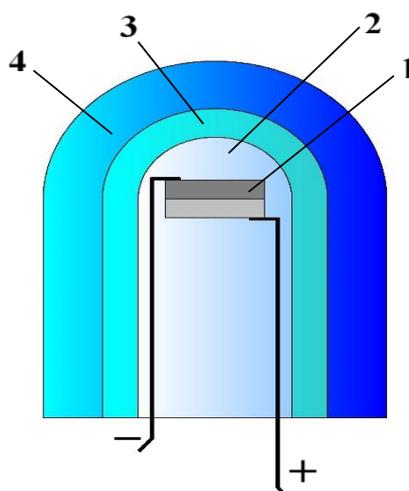


Рис. 2. Светодиод с многослойным рассеятелем света

Теоретические потери за счет отражения по Френелю определяются из выражения

$$nFr = \frac{4}{2 + \frac{n_2}{n_1} + \frac{n_1}{n_2}}, \quad (8)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления граничащих оптических слоев

Для многослойных оптических покрытий теоретические потери определяются для каждого граничного слоя с различными показателями преломления, а путем их перемножения получают значения общих потерь света в просветляющей системе.

Теоретические потери по Френелю генерируемого света светодиодом с трехслойным просветлением, описанным в примере, будут составлять

$$nFr = \frac{4}{2 + \frac{3.4}{3.3} + \frac{3.3}{3.4}} \times \frac{4}{2 + \frac{3.3}{2.49} + \frac{2.49}{3.3}} \times \frac{4}{2 + \frac{3.3}{1.5} + \frac{1.5}{3.3}} \times \frac{4}{2 + \frac{1.5}{1} + \frac{1}{1.5}} \quad (9)$$

$$= 0.999 \times 0.98 \times 0.938 \times 0.96 = 0.88$$

Таким образом, в данном случае, через трехслойное оптическое покрытие с изменяемым индексом преломления может пройти в воздух порядка 88 % генерированного светодиодом света. Необходимые по свойствам прозрачные для света нанополимерные материалы, имеющие требуемые показатели индексов преломления для формирования каждого из слоев **2, 3 и 4**, изготавливаются смешением наночастиц с высоким показателем преломления с матричным оптическим полимером с относительно низким показателем преломления, таким, например, как ПММА. Наночастицы могут быть получены с использованием различных прозрачных оксидов металлов, таких как диоксид титана (TiO<sub>2</sub>), оксид магния (MgO), диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>), и оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или комбинации оксидов металлов. Материалы группы II – VI, которые имеют относительно низкое рассеяние света, также могут быть использованы, в том числе селенид цинка (ZnSe), сульфид цинка (ZnS) и сплавы из Zn, Se, S и Te (Теллур).

### 3.3. Оптическая композиция для светоизлучающего устройства

Техническое решение [13] относится к оптическим композициям и способу их получения для светоизлучающих устройств. Оптическая композиция представляет собой прозрачную матрицу, содержащую органические анионные фрагменты и катионы металла, распределенные в матрице. Органические анионные фрагменты и катионы металла образуют металлоорганический комплекс, при этом катионы металла способны образовывать прозрачные нанокристаллы при контакте с агентом, содержащим, по меньшей мере, один элемент из группы, состоящей из серы и селена. Способ получения оптической композиции включает стадии: обеспечения прозрачной матрицы, содержащей органические анионные фрагменты; диспергирования катионов металла в матрице; обеспечения контактирования металлоорганического комплекса с агентом, для превращения, по меньшей мере, части катионов металла в прозрачные нанокристаллы непосредственно в матрице. Техническое решение позволяет повысить показатель преломления и уменьшить избыточное рассеяние в светоизлучающих устройствах. Во многих светоизлучающих устройствах, содержащих твердотельный источник света, например светоизлучающий диод, твердотельный источник света заключен в оболочку из прозрачного материала для увеличения извлечения света из устройства и защиты твердотельного источника света. В качестве герметизирующего материала важно использовать материалы с высоким показателем преломления, например силиконы, а также с высокой фотохимической стабильностью. Герметизирующий материал, содержащий материал с высоким показателем преломления, может значительно увеличить эффективность системы при использовании в составном элементе, например элементе преобразования длины волны, или прозрачном покрывающем элементе таких светоизлучающих устройств.

В настоящем техническом решении предлагается осуществить образование нанокристаллов непосредственно внутри прозрачной матрицы. При этом обеспечивается композиция, содержащая прозрачную матрицу и металлоорганический комплекс. Как следствие, нанокристаллы могут образовываться непосредственно в прозрачной матрице по мере того, как металлоорганический комплекс контактирует с агентом, содержащим, по меньшей мере, один элемент, выбираемый из группы, состоящей из серы и селена. Низкая подвижность металлоорганического комплекса внутри прозрачной матрицы способствует затруднению и предотвращению агрегации нанокристаллов. Преимущества композиции согласно настоящему техническому решению заключаются в том, что отсутствует потребность в образовании или поверхностной модификации нанокристаллов до получения оптической композиции. Кроме того, показатель преломления композиции регулируется в зависимости от времени воздействия агента, содержащего, по меньшей мере, один элемент, выбираемый из груп-

пы, состоящей из серы и селена. Кроме того, металлоорганический комплекс не агрегируется в композиции, и таким образом ничто не делает нанокристаллы склонными к агрегации при воздействии указанного агента. Предотвращение агрегации приводит к предотвращению избыточного рассеяния света. Нанокристаллы выбирают из группы, состоящей из ZnS, CdS, ZnSe, CdSe и PbS.

Прозрачный покрывающий элемент (то есть прозрачный компонент, подходящий для того, чтобы покрывать твердотельный источник света в светоизлучающем устройстве), например силиконовый купол, может содержать оптическую композицию. Светоизлучающее устройство может содержать твердотельный источник света и оптическую композицию, расположенную поверх указанного твердотельного источника света. Источники света могут представлять собой светоизлучающие диоды, ультрафиолетовые светодиоды или лазерные диоды, но одинаково допустимыми являются другие источники света. Например, светодиоды могут представлять собой полупроводниковые чипы с плоской поверхностью, RGB (красный, синий, зеленый) светодиоды, люминофорные или голубые светодиоды, фиолетовые или UV светодиоды в сочетании с технологией удаленного люминофора. Светоизлучающие поверхности могут быть непокрытыми, покрытыми и т.д.

В другом применении предложенного технического решения элемент преобразования длины волны для светоизлучающего устройства (то есть составной элемент, подходящий для светоизлучающего устройства, используемый в нем для обеспечения преобразования света с первой длиной волны в свет со второй длиной волны), может содержать оптическую композицию и материал преобразования длины волны. Элемент преобразования длины волны может располагаться в непосредственном контакте, вблизи или в отдаленности от твердотельного источника света. В некоторых вариантах осуществления материал преобразования длины волны может представлять собой квантовые точки или квантовые стержни. Квантовые точки представляют собой маленькие кристаллы полупроводника, как правило, имеющие ширину или диаметр всего несколько нанометров. При возбуждении падающим светом квантовая точка излучает свет с цветом, определяемым размером и веществом кристалла. Поэтому, регулируя размер точек, можно получить свет определенного цвета. Наиболее известные квантовые точки с излучением в видимом диапазоне являются точки на основе селенида кадмия (CdSe) с оболочкой, точки из сульфида кадмия (CdS) и сульфида цинка (ZnS). Также могут использоваться не содержащие кадмий квантовые точки, такие как фосфид индия (InP), а также сульфид меди-индия (CuInS<sub>2</sub>) и/или сульфид серебра-индия (AgInS<sub>2</sub>). Квантовые точки имеют очень узкую полосу испускания света, и поэтому они имеют насыщенные цвета. Кроме того цвет испускания можно легко настраивать путем регулирования размера квантовых точек. В настоящем изобретении можно использовать любой тип квантовых точек, известных в данной области. Однако из соображений охраны и заботы об окружающей среде предпочтительнее использовать квантовые точки, не содержащие кадмия или, по меньшей мере, квантовые точки, имеющие очень низкое содержание кадмия.

Элемент преобразования может также содержать неорганические материалы преобразования длины волны. Примеры неорганических материалов преобразования длины волны включают, в частности, церий (Ce), легированный YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) или LuAG (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Легированный YAG Ce излучает желтоватый свет, тогда как Ce, легированный LuAG, излучает зеленовато-желтый свет. Могут также применяться и другие неорганические материалы для преобразования длины волны света в другие цвета.

### **3.4. Оптическая композиция для устройств освещения**

Эффективные высокомо мощные светодиоды часто построены на излучающих синий свет InGaN материалах. Чтобы получить устройство освещения, имеющее выход желаемого цвета (например, белого), могут быть использованы подходящие преобразующие длину волны люминофоры, которые преобразовывают часть излучаемого света в свет с большими длинами волн с получением комбинации света, имеющей желаемые спектральные характеристики.

Люминофор может внедряться в органический инкапсулирующий материал, такой как эпоксидная смола, нанесенный поверх светодиода, или он может быть предварительно сформирован в керамический самостоятельный слой, который может быть нанесен на светодиод (LED). Керамический люминофорный слой является более крепким и менее температурно-чувствительным, чем обычные органические люминофорные слои. Такой керамический люминофорный слой прикрепляется к LED с помощью оптического соединения. Обычно материалы, используемые для таких соединений, включают в себя оптические силиконы, которые имеют высокую фототермическую устойчивость, требуемую рабочими условиями LED, и высокую прозрачность. Однако оптические силиконы имеют относительно низкий показатель преломления, обычно в диапазоне от 1,4 до 1,58, по сравнению с показателем преломления верхнего слоя кристалла LED, сквозь который выходит свет (который может быть верхним контактом. Например, слой GaN (показатель преломления приблизительно 2,42) или подложка роста из сапфира (показатель преломления приблизительно 1,77). В результате критический угол полного внутреннего отражения света, падающего на данное оптическое соединение от LED, относительно невелик. Свет, падающий на соединение под углами, превышающими критический угол, не выходит из LED. Также низкий показатель преломления соединения по сравнению с показателем преломления керамического люминофора приводит к ограниченному пропусканию из-за отражений на границе раздела. Таким образом, обычное оптическое соединение приводит к ограниченному выходу света и его пропусканию.

Задачей предложенного технического решения [14] является, по меньшей мере, частично преодолеть указанную проблему и создать оптическое соединение, которое может обеспечить улучшенный выход света или светопропускание от устройства освещения на основе LED.

На рис. 3 изображено устройство освещения, содержащее LED **4** с перевернутым кристаллом на держателе **1** и электрически присоединенное через электрические контакты **2** к контактными площадкам **3**, расположенным на держателе. К кристаллу прикреплен оптический элемент **6** в форме купола с помощью соединения **5**, содержащего нанокomпозицию.

Нанокomпозиция имеет первый показатель преломления ( $n_1$ ), по меньшей мере, 1,65 для света с первой длиной волны 350 – 500 нм и второй показатель преломления ( $n_2$ ) 1,60 – 2,2 – для света со второй длиной волны 550 – 800 нм. Разница между ( $n_1$ ) и ( $n_2$ ), по меньшей мере, 0,03. При этом первый и второй показатели преломления могут подстраиваться путем изменения объемного отношения наночастиц к связующему материалу. Разница между показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  обеспечивает отличающиеся критические углы полного внутреннего отражения для света с разными длинами волн на границах раздела с материалом, на который наносится данная композиция. Критические углы могут подстраиваться для любого конкретного применения путем адаптации первого и второго показателей преломления композиции.

Наночастицы композиции могут быть выбраны из группы, состоящей из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiC}$ . Обычно наночастицы содержат  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  имеет полосу поглощения в ближнем УФ диапазоне длин волн, обеспечивая, таким образом, высокую дисперсию при желаемых длинах волн без слишком большого поглощения. Кроме того,  $\text{TiO}_2$  дешев и доступен от коммерческих поставщиков. Объемное содержание наночастиц лежит в диапазоне от 15 до 75 % и более предпочтительно от 30 до 60 % от объема композиции. Кроме того, объемное отношение наночастица: связующее составляет от 15:85 до 99:1.

Например, композиция может содержать до 70 об. % наночастиц, до 10 об. % связующего материала и 20 об. % воздуха. Предпочтительно включать приблизительно 5 об.% связующего, чтобы иметь приемлемые адгезивные или сцепляющие свойства. Количество связующего может быть очень небольшим, только покрывающим поверхность наночастиц. Связующий компонент композиции согласно вариантам осуществления данного технического решения может содержать силикаты, алкилсиликат и/или алкилполисилоксан.

Оптический элемент **6** устройства освещения имеет форму полусферы. Оптический элемент **6** может содержать керамический материал, такой как YAG, или сапфир, или стекло с высоким показателем преломления. Показатель преломления композиции, составляющей соединение **5** с высоким показателем преломления, согласуется с показателем преломления оптического элемента **6** для первой длины волны или показатель преломления композиции может быть немного выше, чем показатель преломления оптического элемента. Соединение **5** с высоким показателем преломления может быть расположено только между оптическим элементом и LED, и обычный наполнитель или связующий материал **7**, такой как обычное силиконовое соединение, может заполнять любое оставшееся пространство между оптическим элементом **6** и держателем **1**. Упомянутый обычный наполнитель или связующий материал может быть прозрачным или может содержать рассеивающие элементы. Альтернативно соединение **5** с высоким показателем преломления, содержащее композицию согласно вариантам осуществления данного технического решения, может наноситься на всю область оптического элемента **6**, обращенную к LED **4** и держателю **1**.

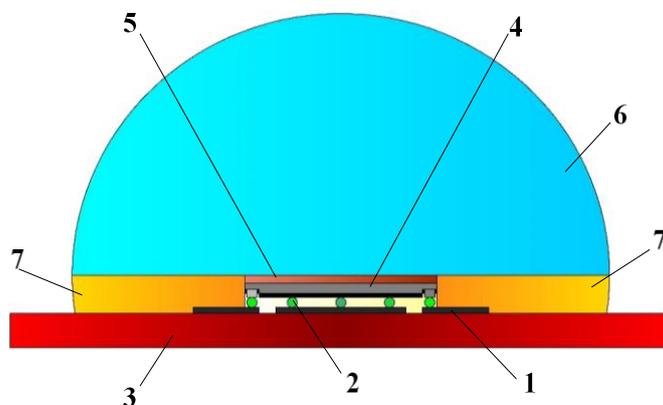


Рис. 3. Устройство освещения

Для приготовления силиконового соединения, наполненного наночастицами  $\text{TiO}_2$ , полисилоксановую силиконовую текучую среду растворяли в неполярной дисперсии наночастиц  $\text{TiO}_2$ , используя ксилол в качестве растворителя. Диспергирующий агент использовали, чтобы стабилизировать частицы  $\text{TiO}_2$  в дисперсии. Дисперсию готовили путем измельчения нанопорошка  $\text{TiO}_2$  с исходными частицами, имеющими размер  $<50$  нм, в ксилоле с добавлением диспергирующего агента. Полученная дисперсия была полупрозрачной. Силиконовая смола представляла собой однокомпонентный силикон. Альтернативно можно было использовать двухкомпонентный силикон и либо оба компонента, либо один из компонентов можно было смешивать с дисперсией  $\text{TiO}_2$ . После диспергирования большую часть растворителя удаляли испарением и полученную силиконовую текучую среду, наполненную  $\text{TiO}_2$ , использовали для контакта LED с керамическим люминофорным телом. В случае двухкомпонентного силикона с наночастицами, добавленными к одному из компонентов, второй компонент добавляли до соединения. В конце соединение отверждали при  $150^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Альтернативно дисперсию  $\text{TiO}_2$  можно было получать путем смешения nanoизмельченного  $\text{TiO}_2$  порошка с силиконовой смолой и диспергирующим агентом. Растворитель можно было добавлять для снижения вязкости. Описанная композиция может быть использована для оптического присоединения керамических элементов к LED. Композиция также может быть использована в качестве покрытия или связующего для измельченного люминофора, в частности для устройств освещения с удаленным люминофором.

## Выводы

Анализ некоторых уже существующих полимерных и нанополимерных оптических систем и их применения показал, что сложность структур и микроразмеры таких оптических систем для их широкого применения требуют новых простых в использовании и недорогих оптических материалов. На смену традиционному оптическому материалу (стеклу) приходят новые типы полимерных материалов. Помимо того, что они делают возможным получение структур микро- и наноразмеров, уже существует реальная возможность подбирать их физические и оптические свойства – показатель преломления, оптическую однородность, светопропускание, светорассеяние, жесткость и другие, в зависимости от конкретной задачи. Наноструктурные оптические полимерные материалы все больше находят применение для дальнейшего совершенствования и повышения эффективности не только оптических устройств, но и изделий сцинтилляционной техники, светотехники, фотовольтаики, а также в других областях науки и техники.

В этой связи приобретают актуальность дальнейшие исследования, направленные на поиск новых подходов к созданию нанокompозитов на основе широкого круга полимеров и наночастиц.

### Список литературы:

1. Смирнов В.И. Физические основы нанотехнологий и наноматериалы : учеб. пособие. Ульяновск : УлГТУ, 2017. 240 с.
2. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров : монография / Федер. Агентство по образованию ; Казан. гос. технол. ун-т. Казань : КГТУ, 2010. 540 с.
3. Бурункова, Ю.Э., Денисюк, И.Ю., Шекланова Е.Б., Фокина, М.И. Оптические полимерные нанокompозиты. СПб : Университет ИТМО, 2017. 80 с.
4. Бурункова. Ю. Э., Семьина С. А., Капорский Л.Н., Левичев В.В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты // Оптич. Ж. 2008. Т.75, № 10. С.54–58.
5. Вильчинская С.С., Лисицын В.М. Оптические материалы и технологии : учеб. пособие. Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. 107с.
6. Патент РФ № 2505569 Кремнийорганическая композиция. Публикация патента: 27.01.2014 г.
7. Аспекты сцинтилляционной техники ; под ред. А.В. Гектина. Харьков : ИСМА, 2017. 264 с.
8. Б.В. Гринев, Н.Р. Гурджян, О.В. Зеленская, В.Р. Любинский, Л.И. Мицай, Н.И. Молчанова, В.А. Тарасов. Детекторы на основе пластмассовых сцинтилляторов для порталных мониторов – оценка неопределенности чувствительности // Український метрологічний журнал. 2018. № 2. С.46–54.
9. Zhmurin P.N., Eliseev D.A., Lebedev V.N., Pereymak V.N., Svidlo O.V., Velmozhnaya E.S. Fast plastic scintillator with the high light yield // Functional Materials. 2016. Vol. 23, №3. P. 408–413.
10. Патент РФ № 2380726 Пластмассовый сцинтиллятор с наноструктурированными люминофорами. Публикация патента: 27.01.2010 г.
11. Патент РФ № 2627378 Новые материалы и способы диспергирования наночастиц. Публикация патента: 16.08.2017 г.
12. Патент США № US6717362 Светодиод с изменяемым преломлением. Публикация патента: 06.04.2004 г.
13. Патент РФ № 2655358 Оптическая композиция. Публикация патента: 30.05.2018 г.
14. Патент РФ № 2567915 Оптическая композиция. Публикация патента: 09.11.2015 г.

<sup>1</sup>ООО «Научно-производственное предприятие «ЛТУ»;

<sup>2</sup>Институт сцинтилляционных материалов НАНУ;

<sup>3</sup>Институт квантовой оптики;

Ганноверский университет имени Лейбница

Поступила в редколлегию 05.03.2020