

УДК 535.34, 535.37

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ОТКЛИКОВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Азизов Р.Р. (Университет ИТМО), Соколова А.В. (Университет ИТМО), Черевков С.А.  
(Университет ИТМО)

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

Проведено комплексное исследование влияния различных подходов к повышению стабильности перовскитных нанокристаллов. Были разработаны различные методы внедрения нанокристаллов в пористые микросферы диоксида кремния, в том числе при модификации химического состава интерфейса нанокристалл/матрица. Были исследованы оптические отклики полученных композитов и их стабильность при хранении образцов при нормальных условиях.

**Введение.** По сравнению с традиционными полупроводниковыми квантовыми точками, лазерная генерация в материалах на основе нанокристаллов перовскита (НК) наблюдается при более низких пороговых значениях, и возможна оптическая накачка через многофотонное поглощение. Эти особенности могут быть использованы в разработке когерентных источников света, а также для визуализации в сильно рассеивающих средах, таких как биологические ткани.

Для повышения стабильности оптических свойств перовскитных нанокристаллов, была разработана методика синтеза люминесцентных композитных материалов на основе НК  $\text{CsPbBr}_3$ , внедренных в пористые микросферы (МС) диоксида кремния. В работе исследовалось влияние различных растворителей на оптические свойства полученных композитов, а также их устойчивость к хранению в условиях окружающей среды и интенсивного воздействия ультрафиолетового излучения. Также был проведён синтез гибридных наноматериалов на основе НК и кремнеземных МС с различным поверхностным интерфейсом. Образцы были получены путём химической обработки НК и МС тетраэтилортосиликатом (TEOS) или  $\text{HCl}$ .

**Основная часть.** Морфология НК и композитов была исследована с помощью электронного микроскопа Merlin (Zeiss), работающем в режиме STEM при напряжении 10 кВ. Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) измерялись на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu) и спектрофлуорометре Cary Eclipse (Agilent), соответственно. Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием были получены на Tenzor II (Bruker). Оптическая визуализация проводилась на конфокальном микроскопе LSM-710 (Zeiss), оснащённом объективом  $50\times$  ( $\text{NA}=0,95$ ) и источником возбуждения с длиной волны 405 нм. Кривые затухания ФЛ и визуализация времён жизни фотолюминесценции (FLIM) были получены с использованием метода время-коррелированного счета одиночных фотонов на конфокальном микроскопе MicroTime100 (Picoquant), оснащённом объективом  $100\times$  ( $\text{NA}=0,95$ ) и импульсным лазером с длиной волны 405 нм.

$\text{CsPbBr}_3$  НК были синтезированы по методике, опубликованной ранее. Были получены две партии НК с размером  $10\pm 3$  и  $18\pm 4$  нм, соответственно. Был проведён синтез монодисперсных пористых сферических микрочастиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) диаметром 0,5 и 1,1 мкм. Средний диаметр пор составил 19 нм для малых и 20-100 нм для больших сфер.

Для получения композита НК+МС, исходный раствор НК добавляли к промытым МС. Полученная смесь была нанесена методом «drop-casting» на предметные стекла из различных растворителей. Соответствующие образцы были названы: НК+МС-Т, НК+МС-Г, и НК+МС-АО, где буквы Т, Г, и АО соответствуют используемому растворителю, а именно толуол (Т), гексан (Г), и ацетон/октан (АО). Образец сравнения, обозначенный как НК-стекло, был приготовлен также путём нанесения исходного раствора чистых НК на предметное стекло.

Образец НК/TEOS со средним размером частиц  $30\pm 10$  нм был получен постсинтетической обработкой коллоидного раствора НК избытком молекул TEOS, в результате которого на поверхности НК образовалась оболочка из TEOS.

Для исследования влияния границы раздела между МС и НК на оптические свойства композита, были приготовлены МС, обработанные TEOS и HCl и обозначенные далее как НК+МС/TEOS и НК+МС/HCl, соответственно.

Форма полос в спектрах поглощения и ФЛ образцов НК+МС практически не изменилась в сравнении со спектрами НК в растворе. Для образцов, осажденных из растворителей с более высокой полярностью, наблюдается небольшое синее смещение полос поглощения и ФЛ. В спектрах ФЛ, полученных от единичных МС, наблюдается изменение положения пиков ФЛ. Времена затухания ФЛ, полученные от отдельных МС при аппроксимации кривых затухания ФЛ экспоненциальной функцией, варьировались от 2,8 до 7,3 нс, среднее значение составило  $4,8\pm 1,5$  нс. Следует отметить, что время затухания ФЛ исходного коллоидного раствора НК составило  $6,7\pm 1,0$  нс, что несколько больше, чем у образцов пленок НК+МС. Следовательно, встраивание НК в МС диоксида кремния не приводит к значительному увеличению безызлучательных каналов релаксации для фотовозбужденных носителей заряда.

Исследование влияния интерфейса НК/МС на процесс внедрения НК в матрицу показало, что процент внедренных НК увеличивается в ряду НК+МС/HCl, НК+МС и НК+МС/TEOS. В то же время для образцов, сформированных с обработанными МС, в отличие от образца НК+МС, наблюдается агломерация МС, что указывает на наличие сил связывания обработанных МС. Следует отметить, что НК в МС обладают равномерно распределенным временем затухания ФЛ, независимым от степени агломерации МС.

Образцы НК и НК/TEOS на стекле обладают почти одинаковым средним временем затухания ФЛ. В то же время граница раздела между НК и МС играет большую роль в образовании связей между НК и матрицей, а также влияет на их излучательные переходы. HCl-обработка МС приводит к более слабому проникновению НК внутрь МС вместе с увеличением безызлучательных каналов рекомбинации носителей заряда в НК. Напротив, в образце НК+МС/TEOS наблюдается образование большего числа связей на границе раздела НК-МС и увеличение времени затухания ФЛ при почти неизменном стационарном спектре излучения.

**Выводы.** В работе были разработаны методы создания композитных люминесцентных материалов на основе НК CsPbBr<sub>3</sub> перовскита, внедренных в пористые МС диоксида кремния. Было исследовано влияние растворителя на люминесцентные отклики композитного материала. Оптические свойства НК перовскита хорошо сохранялись благодаря защитной матрице. Обработка МС молекулами TEOS с последующим внедрением НК привело к улучшению скорости проникновения НК, а также к улучшению оптических параметров, таких как время затухания ФЛ. В то же время послойная обработка композитных МС полиэлектролитами позволила получить водорастворимые люминесцирующие образцы, что актуально для их применения в различных биологических приложениях, включая визуализацию и зондирование в сильно рассеивающих средах.