

УДК 535.34, 535.37

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТА С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ $Cs_2AgInCl_6$ /TEOS

Мирущенко М.Д. (Университет ИТМО), Наутран В.Р. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Ушакова Е.В.

(Университет ИТМО)

В работе были получены нанокристаллы  $Cs_2AgInCl_6$ , имеющие структуру двойного перовскита, легированные атомами висмута и покрытые после синтеза молекулами тетраэтоксисилана. Проведено исследование оптических характеристик, полученных нанокристаллов.

**Введение.** Нанокристаллы с кристаллической структурой перовскита  $ABX_3$  (ПНК), где А – органический или неорганический одновалентный катион, В – двухвалентный металлический катион, в основном, свинца, и Х – галоген, обладающие превосходными оптическими свойствами и свойствами электронной структуры, могут быть использованы в различных устройствах, включая светоизлучающие диоды, лазеры, солнечные элементы и фотоприемники. В последнее время фокус исследований, посвященных материалам перовскита, сместился в сторону создания бессвинцовых ПНК с кристаллической структурой «двойного перовскита», где катион В заменяется на два катиона различных металлов.

Однако, у этих материалов имеются хорошо известные недостатки, ограничивающие внедрение ПНК в устройства, а именно их недостаточная стабильность при хранении в атмосфере, которая способна привести к ухудшению их оптических свойств. Для преодоления этой проблемы были применены различные подходы: замена лигандной оболочки ПНК, внедрение ПНК в пористые инертные матрицы, а также *in situ* синтез ПНК в присутствии прекурсоров прозрачных диэлектрических матриц.

В работе для стабилизации исследуемых ПНК был использован метод пост-синтетической обработки молекулами тетраэтоксисилана (TEOS). Целью работы являлось исследование оптических характеристик синтезированных таким образом бессвинцовых ПНК.

**Основная часть.** Форма и размеры ПНК были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Merlin (Zeiss). Для исследования химического состава лигандной оболочки были получены ИК-спектры на спектрофотометре Tenzor II (Bruker). Спектры поглощения образцов были получены с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu), люминесцентные характеристики были исследованы с помощью спектрофлуориметра FP-8200 (Jasco), а также конфокального лазерного сканирующего микроскопа MicroTime 100 (PicoQuant) для определения стационарных и временных параметров фотолюминесценции, соответственно.

Для изготовления ПНК состава  $Cs_2AgInCl_6$  использовались  $AgNO_3$ ,  $InCl_3$ , 1-октадецен, олеиновая кислота, олеиламин и  $HCl$ . Все прекурсоры смешивались и нагревались до  $120^\circ C$  в течение одного часа, затем в  $Ag^+$  атмосфере проходил нагрев до  $200^\circ C$  (ПНК-200) и  $280^\circ C$  (ПНК-280) для двух образцов и добавление раствора олеата цезия. Далее смесь охлаждалась, и при  $80^\circ C$  вводился TEOS. После этого коллоидный раствор ПНК был очищен от продуктов реакции методом центрифугирования и промывки в ацетоне. Полученные в результате такого синтеза ПНК-280 имели кубическую форму с размером  $13 \pm 2$  нм, ПНК-200 имели эллипсоидную форму с размером  $12 \pm 3$  нм.

Из СЭМ-изображений образцов нельзя сказать о пассивации ПНК молекулами TEOS. Для этого были получены ИК-спектры образцов. Оказалось, что они содержат пики на  $\{3080, 2920, 2850\} \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $-CH$  групп, пики на  $1712 \text{ см}^{-1}$ ,  $1642 \text{ см}^{-1}$  и  $1466 \text{ см}^{-1}$  – к колебаниям лигандной оболочки, карбоксильной группы, аминных и алкеновых групп. Пики на  $\{1166, 1103, 1079\}$  и  $\{965, 790\} \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям молекул TEOS, что подтверждает успешный рост пассивирующей оболочки на поверхности ПНК. Следует

отметить, что такая обработка поверхности ПНК позволила сохранить их морфологию и оптические свойства при хранении в условиях атмосферы при 5°C в течение более чем 6 месяцев.

Для проведения оптических измерений готовые ПНК диспергировались в толуоле. Оптическая плотность в спектре поглощения ПНК-280 монотонно возрастает с уменьшением длины волны и имеет плечо приблизительно на 360 нм. Пик полосы фотолюминесценции (ФЛ) находится на 435 нм с шириной на полувысоте равной 95 нм. Образец ПНК-200 имеет более выраженные переходы в спектре поглощения, наблюдаемые на 318 и 365 нм с менее интенсивной полосой ФЛ, максимум которой находится на 420 нм с шириной на полувысоте равной 105 нм. Кривые затухания ФЛ образцов были аппроксимированы биэкспоненциальной зависимостью со средним временем затухания ФЛ равным 5,2 и 3,5 нс для ПНК-280 и ПНК-200, соответственно. Относительный квантовый выход образцов составил 5,6 и 1,4 % для ПНК-280 и ПНК-200, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллическая структура сильно влияет на оптические свойства образцов: ПНК с кубической симметрией обладали более интенсивной полосой ФЛ по сравнению с эллипсоидными ПНК.

**Выводы.** В работе были получены два образца ПНК при разных температурах, что приводит к формированию различной кристаллической структуры образцов. Был разработан метод пост-синтетической обработки поверхности, благодаря которому оказалось возможным сохранить морфологию и, соответственно, оптические характеристики ПНК при хранении в атмосфере в течение более 6 месяцев. Сравнение оптических свойств образцов ПНК показало, что кристаллическая структура сильно влияет на формирование структуры энергетических уровней и оптических переходов образцов. Так, ПНК, синтезированные при более высокой температуре, обладают выраженной кубической симметрией и увеличенным квантовым выходом ФЛ. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшей разработки методик синтеза бессвинцовых ПНК, не уступающих по своим оптическим и эксплуатационным характеристикам их аналогам, содержащим атомы свинца.

Мирущенко М.Д. (автор)

Подпись

Наугран В.Р. (автор)

Подпись

Ушакова Е.В. (научный руководитель)

Подпись