

УДК 535.372

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПЕРОВСКИТОВ CsPbI<sub>3</sub>

Харисова Р.Д. (Университет ИТМО), Зырянова К.С. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Бабкина А.Н.

(Университет ИТМО)

В данной работе исследовались спектральные свойства стеклокерамик с нанокристаллами перовскитов CsPbI<sub>3</sub>, полученных на основе борогерманатного стекла. Показано, что спектры люминесценции и поглощения имеют красный сдвиг при увеличении температуры синтеза стеклокерамик, что говорит об увеличении размеров нанокристаллов. Наибольший квантовый выход составил 33,7%, что является хорошим результатом для подобных йодных нанокристаллов, выделенных в стекле.

**Введение.** Сложно представить жизнь в современном мире без люминесцентных материалов. На их основе делают различные осветительные приборы, дисплеи, преобразователи излучения, методы анализа различных веществ, лазерные среды, датчики давления и температуры и многое другое из самых различных областей жизни, о которых, возможно, простые обыватели даже не слышали. Одним из таких материалов являются нанокристаллы перовскитов CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), которые выделяются среди ряда других яркой люминесценцией, высоким квантовым выходом, возможностью «двигать» полосу люминесценции по всему видимому диапазону довольно простой заменой реактивов без каких-либо серьезных изменений в технологии, толерантностью к дефектам, а также своими фотоэлектрическими свойствами – помимо люминесцентных материалов нанокристаллы перовскитов возможно использовать, например, для создания светодиодов и солнечных батарей.

К таким замечательным свойствам, как водится, прилагается один большой недостаток – эти нанокристаллы нестабильны сами по себе и у них быстро ухудшаются свойства под воздействием атмосферы, влажности и температуры. Однако уже существуют различные технологии защиты подобных нанообъектов, такие как использование нанооболочек, выращивание в полимерных или пористых материалах, использование нанокристаллов в растворах, а, кроме того, выращивание нанокристаллов в стеклянной матрице. Последний вариант – один из наиболее интересных, т.к. стекло обладает более высокими механической прочностью, оптическим качеством, оно стабильно в большем диапазоне температур и практически не подвержено воздействию окружающей среды. И хотя использование стекла отсекает возможности использовать фотоэлектрические свойства нанокристаллов перовскитов, стеклокерамики с перовскитными нанокристаллами остаются интересны своей люминесценцией, особенно для лазерных применений, потому что, помимо прочего, являются прямозонными полупроводниками, имеют низкий порог генерации и малую вероятность безызлучательных переходов, большие коэффициенты поглощения и излучения и узкие полосы люминесценции.

В настоящее время ведутся активные разработки подобных стеклокерамик, однако они находятся на начальном уровне, т.к. качество самого материала оставляет желать лучшего и, для полноценного использования, требуется дальнейшее изучение свойств перовскитных стеклокерамик, в том числе оптических.

**Основная часть.** В настоящей работе исследовались спектральные свойства стеклокерамик с перовскитными нанокристаллами CsPbI<sub>3</sub>, полученные на основе борогерманатного стекла системы 44GeO<sub>2</sub>-27V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6ZnO-5Na<sub>2</sub>O-3TiO<sub>2</sub>-6Cs<sub>2</sub>O-3PbO-2K<sub>2</sub>O-5I (мол.%). Синтез стеклокерамик происходил путем термообработки исходного борогерманатного стекла при температурах 470 – 550 °С в течение 1 ч. Далее у этих стеклокерамик измерялись спектры люминесценции (спектрофлуориметр LS-55 Perkin Elmer), квантовый выход (интегрирующая

сфера Absolute PL Quantum Yield Measurement System Hamamatsu) и спектры поглощения, в том числе при температуре кипения жидкого азота (спектрофотометр Lambda 650 PerkinElmer с криогенной приставкой с переменной температурой Specac Variable Temperature Cell).

Люминесцентные измерения показали, что в образцах, которые были подвергнуты термообработке при температурах 470 и 480 °С, нанокристаллы не выделились. Остальные же образцы обладали люминесценцией в области 620 – 760 нм, причем полосы люминесценции смещались в длинноволновую область при увеличении температуры синтеза стеклокерамик благодаря квантовому размерному эффекту. Стоит отметить, что далеко не для всех составов стекол положение полосы люминесценции зависит от температуры термообработки, т.е. не во всех системах возможно небольшое варьирование цвета люминесценции одной лишь температурой синтеза, что говорит о неконтролируемом выделении нанокристаллов еще при охлаждении расплава стекла сразу после синтеза самого стекла. Наше стекло не обладает таким недостатком. Более того, не во всех матрицах выделяются перовскиты, имеющие лишь одну полосу. Довольно часто спектр люминесценции состоит из двух и более полос, принадлежащих нанокристаллам с разными модификациями, которые уменьшают квантовый выход друг друга, а также значительно уширяют спектр люминесценции.

Из образцов, в которых в процессе термообработки выделились нанокристаллы перовскитов, наибольший квантовый выход в 33,7% показал тот, который был синтезирован при температуре 520°С. Такой квантовый выход – один из наибольших, полученных на данный момент для йодных нанокристаллов перовскитов в стекле.

Помимо люминесцентных свойств у полученных стеклокерамик были измерены спектры поглощения при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого азота (образцы были охлаждены до температуры -183°С). На этих спектрах также наблюдался сдвиг края поглощения (в области 650 – 750 нм) в красную область при увеличении температуры синтеза стеклокерамик. Другими словами, с увеличением температуры синтеза средний размер нанокристаллов перовскитов в стекле увеличивался. Спектры стеклокерамик, охлажденных до -183°С, в отличие от спектров, снятых при комнатной температуре, имеют несколько максимумов, относящихся к экситонному поглощению, что совпадает с данными, представленными в литературе для нанокристаллов перовскитов, полученных коллоидными методами.

**Выводы.** Таким образом, в борогерманатном стекле были выделены нанокристаллы перовскитов CsPbI<sub>3</sub> для проведения спектральных исследований. Была определена оптимальная температура синтеза стеклокерамик в 520°С. Спектры люминесценции стеклокерамик имеют одну полосу в области 620 – 760 нм и сдвигаются в красную область при увеличении температуры синтеза из-за квантово-размерного эффекта. Подобная зависимость наблюдается и в спектрах поглощения. Кроме того, спектры поглощения образцов, охлажденных до температуры кипения жидкого азота, имеют несколько экситонных максимумов. Наибольший квантовый выход составил 33,7%, что является хорошим результатом для йодных нанокристаллов перовскитов, выделенных в стекле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Харисова Р.Д. (автор)

Подпись

Бабкина А.Н. (научный руководитель)

Подпись