

06:08

## **Фотоиндуцированное изменение люминесцентных свойств суспензий наночастиц PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном**

© И.А. Багров<sup>1</sup>, В.В. Данилов<sup>2</sup>, С.К. Евстропьев<sup>3</sup>, В.М. Киселев<sup>1</sup>,  
И.М. Кисляков<sup>3</sup>, А.С. Панфутова<sup>1</sup>, А.И. Хребтов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ОАО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН  
E-mail: artemkh@pochta.ru

*Поступило в Редакцию 12 сентября 2014 г.*

Описано значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции суспензий квантовых точек PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном, под действием излучения широкого спектрального диапазона и последующей темновой выдержки при комнатной температуре. Показано, что аналогичные изменения наблюдаются и в плотных полимерных покрытиях на стеклах, полученных из этих суспензий. Наблюдаемые изменения связаны с эволюцией кластеров квантовых точек PbS.

Квантовые точки, поглощающие и излучающие в ближнем ИК-диапазоне, прежде всего PbS, находят широкое применение в современной фотонике. Поэтому люминесцентные свойства наночастиц сульфида свинца, полученных различными методами и стабилизированных различными химическими соединениями, являются предметом интенсивных исследований [1–5].

Целью данной работы являлось изучение возможности синтеза квантовых точек сульфида свинца простым коллоидно-химическим методом с применением в качестве их стабилизатора высокомолекулярного по-

## Химический состав суспензий

№ п/п	Компоненты исходных растворов					Содержание PbS, mol/l
	вода, ml	пропанол-2, ml	ПВП, g	Na <sub>2</sub> S 9H <sub>2</sub> O, g	нитрат свинца, g	
1	22.3	200.0	2.0	0.046	0.20	$8.6 \cdot 10^{-4}$
2	24.3	200.0	2.0	0.086	0.20	$1.6 \cdot 10^{-3}$

ливинилпирролидона, а также исследование и возможная оптимизация люминесцентных свойств материалов.

В качестве исходных материалов для получения сульфида свинца были использованы водные растворы нитрата свинца и сульфида натрия. На первом этапе синтеза раствор нитрата свинца смешивался с раствором поливинилпирролидона в изопропиловом спирте. В литературе описаны суспензии наночастиц PbS, стабилизированные поливинилпирролидоном с более низким молекулярным весом ( $M_s = 40\,000$ ) [6]. Нами был использован поливинилпирролидон с большим молекулярным весом ( $M_s = 1\,300\,000$ ), обеспечивающий наряду со стабилизацией наночастиц в растворе и получение однородных покрытий на стеклах [7]. Затем к полученной смеси при перемешивании постепенно добавлялся раствор сульфида натрия. Химический состав использованных нами растворов приведен в таблице. Изготовленные суспензии представляли собой однородные прозрачные жидкости желтовато-коричневого цвета. Суспензии сохраняли однородность и прозрачность при хранении при комнатной температуре в течение всего периода наблюдений (несколько месяцев). Учитывая низкую растворимость сульфида свинца в водных растворах и других полярных растворителях (произведение растворимости равно  $2.5 \cdot 10^{-27}$  [8]), однородность и прозрачность синтезированных растворов и их временную стабильность, можно сделать вывод о том, что молекулы поливинилпирролидона, взаимодействуя с формируемыми частицами PbS, эффективно стабилизируют суспензии.

Из приготовленных суспензий на поверхность щелочно-силикатного стекла („Menzel-Glazer“, артикул № 02 1102) методом вытягивания образца из раствора при комнатной температуре были нанесены покрытия, толщина которых составляла 0.1–0.5  $\mu\text{m}$ . После нанесения покрытий образцы подвергались сушке при температуре 70°C в течение 3 h. Такая методика обеспечивала получение тонких однородных, механи-

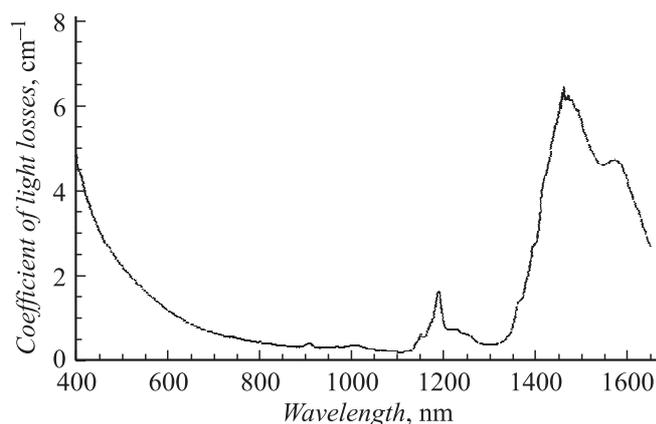


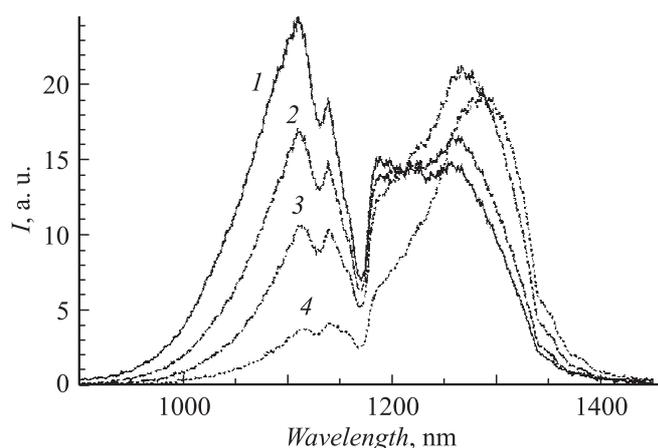
Рис. 1. Спектр светопоглощения суспензии № 1 (см. таблицу).

чески прочных покрытий с обеих сторон стеклянной подложки. По химическому составу полученное покрытие представляло собой пленку поливинилпирролидона с внедренными в ее структуру наночастицами сульфида свинца.

Спектры поглощения образцов в диапазоне 300–1800 nm измерялись на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Для возбуждения фотолюминесценции материала использовалось излучение синего светодиода HPR40E-43K100B (максимум полосы генерации 465 nm; полуширина полосы 18 nm) мощностью  $1 \text{ W/cm}^2$  или красного светодиода HPR40E-43KR (максимум полосы излучения 625 nm, полуширина полосы 18 nm) мощностью  $\sim 1 \text{ W/cm}^2$ . Спектры люминесценции исследовались на спектрометре SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь).

На рис. 1 приведен спектр поглощения суспензии № 1 (см. таблицу). Полосы поглощения в области 1200 и 1500 nm связаны с присутствием в составе суспензии пропанола-2.

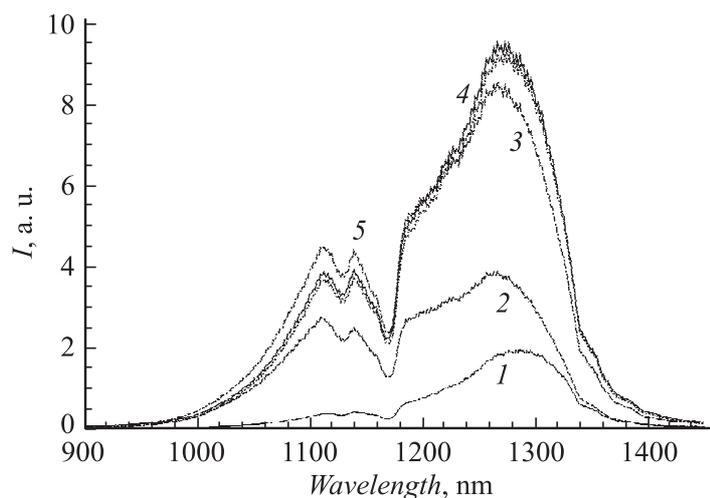
Спектры фотолюминесценции суспензии № 2 (см. таблицу) после его синтеза и последующей выдержки при комнатной температуре представлены на рис. 2. Структурная изрезанность спектра вызвана наложением на спектр люминесценции полос поглощения растворителя. Стабилизация структуры суспензии и ее люминесцентных свойств происходит в течение 24 h. В процессе стабилизации центр тяжести спектра



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции суспензии № 2 (см. таблицу) (возбуждение излучением с длиной волны 465 nm) после его синтеза и последующей темновой выдержки при комнатной температуре. Продолжительность выдержки, h: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 3, 4 — 24.

люминесценции испытывает bathochromный сдвиг (рис. 2), который может быть связан с процессами сегрегации наночастиц и увеличением их локальной концентрации. Это облегчает ферстеровский перенос энергии, в результате чего высвечивается самая длинноволновая фракция в имеющемся размерном распределении наночастиц. Поэтому спектр люминесценции стабилизированной структуры имеет асимметричную форму с максимумом вблизи 1260 nm (рис. 2).

Фотообработка суспензии после стабилизации излучением как синего, так и красного светодиодов приводит к увеличению интенсивности люминесценции материала. На рис. 3 приведены спектры люминесценции после фотообработки стабилизированной суспензии № 2 (см. таблицу) излучением синего светодиода и последующей темновой выдержке при комнатной температуре. Из рисунка видно, что интенсивность люминесценции после фотообработки возрастает и продолжает постепенно увеличиваться в течение 24 h в процессе темновой выдержки. Сопоставление спектров, приведенных на рис. 2 и 3, отчетливо показывает значительное увеличение интенсивности люминесценции и сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую

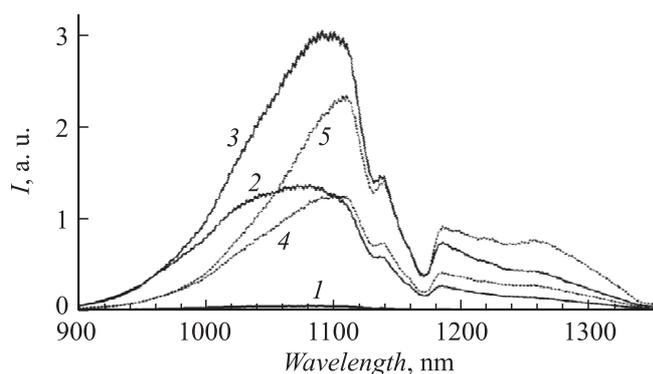


**Рис. 3.** Влияние облучения излучением с длиной волны 465 nm и последующей темновой выдержки при комнатной температуре на спектры фотолюминесценции (возбуждение люминесценции излучением с длиной волны 465 nm) суспензии № 2 (см. таблицу). Исходная суспензия № 2 после 24 h стабилизации (1); суспензия после облучения излучением с длиной волны 465 nm (2); суспензия после облучения и темновой выдержки в течение 4 h (3), 18 h (4), 22 h (5).

часть спектра после фотообработки и последующей темновой выдержки суспензии.

На рис. 4 приведено сопоставление изменений в спектрах люминесценции (возбуждение излучением синего светодиода) суспензии № 1 (см. таблицу) после фотообработки излучением синего и красного светодиодов и последующей темновой выдержки. Приведенные данные показывают зависимость спектра люминесценции фотообработанного композиционного материала от длины волны фотообработки, а интенсивности — от длительности темновой выдержки.

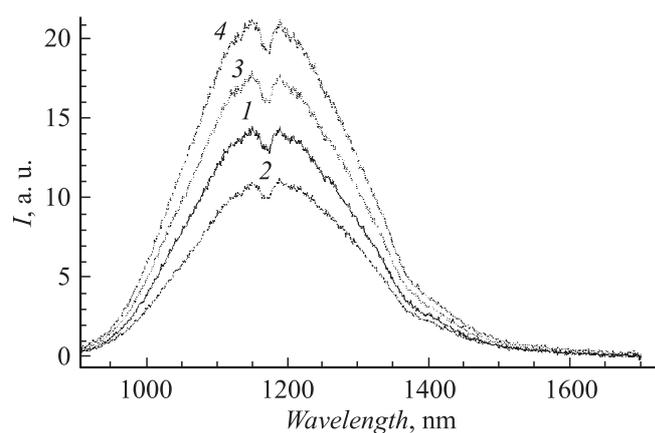
Спектр люминесценции твердого покрытия, полученного из раствора № 1 (см. таблицу), приведен на рис. 5 (кривая 1) и представляет собой симметричную полосу с максимумом в области 1170 nm и шириной около 200 nm. Полоса люминесценции соответствует излучению ансамбля квазимонодисперсных наночастиц PbS, описанному в [5].



**Рис. 4.** Сопоставление изменений в спектрах люминесценции (возбуждение излучением с длиной волны 465 nm) суспензии № 1 (см. таблицу) после фотообработки излучением с длинами волн 465 и 625 nm и последующей темновой выдержки. Суспензия до облучения (1); суспензия после облучения излучением с длиной волны 465 nm и последующей темновой выдержки в течение 1 h (2); 24 h (3); суспензия после облучения излучением с длиной волны 625 nm и последующей темновой выдержки в течение 1 h (4); 24 h (5).

Облучение покрытия на стекле, полученного из суспензии № 1 (см. таблицу) излучением синего светодиода в течение 1 h, приводило к изменению его люминесцентных свойств (рис. 5). Сразу после облучения покрытия интенсивность люминесценции (при возбуждении синим светодиодом) несколько уменьшилась, при этом форма спектра люминесценции осталась неизменной (кривая 2). Последующая выдержка в темноте при комнатной температуре также не изменила форму спектра, однако интенсивность люминесценции существенно возросла, заметно превысив значения, наблюдавшиеся для исходного покрытия (кривая 1).

Изменение под действием света люминесцентных свойств суспензий, содержащих квантовые точки PbS, наблюдалось в [2,5]. Наблюдавшиеся в этих работах увеличение или уменьшение интенсивности люминесценции были связаны с изменениями состояния поверхности квантовых точек. Можно предположить, что обнаруженные нами изменения люминесцентных свойств наночастиц PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном, связаны как с процессами эволюции



**Рис. 5.** Спектры люминесценции исходного покрытия (1) после его фотообработки (2) и последующей выдержки в темноте при комнатной температуре в течение 1 h (3), 2 h (4).

взаимодействия между различными наночастицами PbS, так и с их взаимодействием с молекулами полимера. В [6] было показано, что при взаимодействии наночастиц PbS с поливинилпирролидоном происходит образование комплексов. В этих комплексах полимер играет роль стабилизатора дисперсий, обеспечивая их агрегативную устойчивость, успевая сформировать защитные слои на поверхности всех растущих наночастиц после того, как их размер достигнет некоторой минимальной величины, необходимой для образования устойчивого комплекса полимер–наночастица, что можно трактовать как эффект „избирательности“ системы.

В свою очередь, можно предположить, что световое воздействие на суспензию приводит к эволюции этих комплексов и изменяет состояние поверхности наночастиц PbS. Квантовый выход люминесценции наночастиц существенным образом зависит от дефектности ее поверхности. Поскольку „избирательность“ растет с размером наночастицы [9], то можно предполагать, что наиболее совершенный защитный слой сформируется у частиц большего размера, которые при прочих равных условиях будут обладать и более высоким квантовым выходом люминесценции. Для твердых образцов возможности такой трансфор-

мации незначительны, поэтому для них изменения в интенсивности люминесценции, скорее всего, обусловлены степенью завершенности самого процесса полимеризации.

Определенное влияние на изменения люминесцентных свойств суспензий после их фотообработки может также оказывать взаимодействие наночастиц сульфида свинца с примесными газами (например, кислородом [10]), которые могут присутствовать в суспензии в небольших количествах в растворенном виде.

Эти процессы приводят к наблюдаемому увеличению интенсивности люминесценции и облегчают ферстеровский перенос энергии, что объясняет батохромное движение спектра люминесценции суспензии с увеличением темновой выдержки. Для твердых образцов возможности такой трансформации незначительны, поэтому для них наблюдаемые изменения в интенсивности люминесценции значительно меньше.

Таким образом, в данной работе описано значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции суспензий квантовых точек PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном, под действием излучения широкого спектрального диапазона и последующей темновой выдержки при комнатной температуре. Показано, что аналогичные изменения наблюдаются и в плотных полимерных покрытиях на стеклах, полученных из этих суспензий. Предполагается, что наблюдаемые изменения связаны с эволюцией кластеров квантовых точек PbS.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-00851 и № 13-03-01111), и, частично, грантом правительства Российской Федерации № 074-U01.

## Список литературы

- [1] *Sasani Ghamsari M., Majles Ara M.H., Radimanc S., Zhang X.H.* // J. Luminescence. 2013. V. 137. P. 241–244.
- [2] *Peterson J.J., Krauss T.D.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 8. N 33. P. 3851–3856.
- [3] *Kim D.-G., Kuwabara T., Nakayama M.* // J. Luminescence. 2006. V. 119–120. P. 214–218.
- [4] *Литвин А.П., Парфенов П.С., Ушакова Е.В., Баранов А.В.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5(81). С. 32–38.

- [5] *Naresh Babu Pendyala, K. S. R. Koteswara Rao* // International Seminar on Science and Technology of Glass Materials (ISSTGM-2009). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2009. V. 2. P. 012 013.
- [6] *Patel J.D., Chaudhuri T.K.* // Materials Research Bulletin. 2009. V. 44. N 8. P. 1647–1651.
- [7] *Дукельский К.В., Евстропьев С.К.* // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 11. С. 78–84.
- [8] *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 92–101.
- [9] *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // Colloids and Surfaces. A. 1999. N 151. P. 399.
- [10] *Cordero S.R., Carson P.J., Estabrook R.A., Strouse G.F., Buratto S.K.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104(51). P. 12 137–12 142.