

УДК 535.37, 535.36

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Омарова Г.С., Селиверстова Е.В., Ибраев Н.Х., Ищенко А.А.

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский университет имени академика

Е.А. Букетова, г.Караганда, Казахстан

guldenserikovna@mail.ru

В настоящее время при создании фотовольтических преобразователей солнечной энергии используются однослойные, многослойные и гибридные гетероструктуры на основе неорганических и органических материалов [1-4]. Центрами поглощения света и фотогенерации носителей электрического заряда в них могут служить органические красители, которые обладают высоким коэффициентом экстинкции, широким диапазоном спектрально-люминесцентных и энергетических характеристик и способны в возбужденном состоянии как принимать, так и отдавать электрон, взаимодействуя с соседними донорами или акцепторами. Этим требованием наиболее полно среди органических красителей соответствуют полиметиновые красители (ПК) [5].

Полиметиновые красители (ПК) сегодня нашли широкое применение в солнечной энергетике, а также в слоистых [6] и объемных гетеропереходах [7, 8] на их основе созданы фотоэлементы, сенсibilизированные красителями солнечные элементы и люминесцентные солнечные концентраторы [9]. Такой разнообразие использования можно объяснить тем, что ПК обладают максимально широким диапазоном возможных изменений фотофизических и фотохимических характеристики среди органических красителей [10].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния плазмонного резонанса наночастиц серебра и золота на спектрально-люминесцентные свойства полиметинового красителя ПК (рисунок 1).

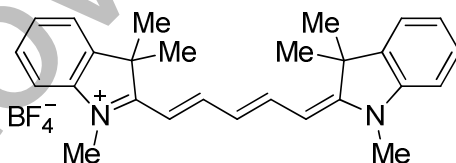


Рисунок 1 – Структурная формула ПК

Для исследования был использован раствор красителя в этаноле с постоянной концентрацией, равной 10^{-5} моль/л. Концентрация НЧ серебра или золота изменялась в диапазоне 10^{-10} до 10^{-14} моль/л. Наночастицы Ag и Au в этаноле были получены абляцией серебряной или золотой мишени второй гармоникой твердотельного Nd лазера: YAG лазера (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Концентрация наночастиц Ag и Au определялась по изменению массы мишени до и после абляции и составила $6 \cdot 10^{-11}$ моль/л в течение 10 минут аблирования и $4 \cdot 10^{-10}$ моль/л после 15 минут, соответственно.

Средние размеры наночастиц Ag и Au были определены методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS. Измерения показали, что наночастицы Au в растворе имеют средний диаметр около 60 нм. Тогда как для Ag были получены частицы с размером около 90 нм.

Спектр поглощения НЧ серебра в этаноле проявляется собой широкую полосу с максимумом около 405 нм. Максимум полосы поглощения НЧ золота приходится на 530 нм (рисунок 2).

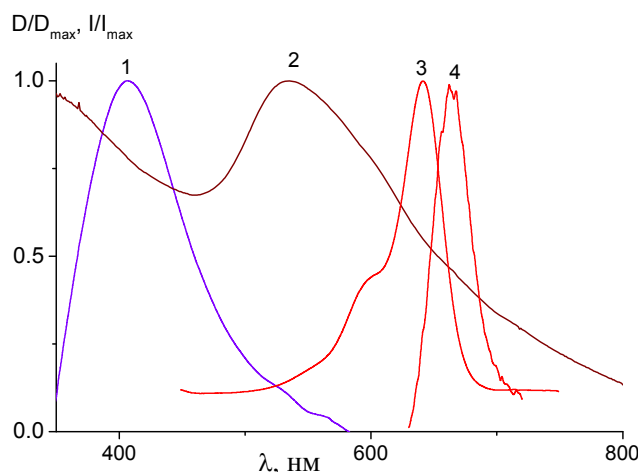


Рисунок 2 – Спектры поглощения НЧ Ag (1), Au (2), ПК (3) и флуоресценции ПК (4) в этанольном растворе

Как видно из полученных данных интеграл перекрытия спектра поглощения красителя ПК больше для НЧ Au и намного меньше для НЧ Ag. Оцененный интеграл перекрытия представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Интегралы перекрытия Int спектров ПК со спектрами поглощения НЧ Ag и Au

Int	ПК
НЧ Ag	38,7
НЧ Au	82,5

Далее были исследованы спектрально-люминесцентные параметры полиметина в растворах до и после добавления НЧ серебра.

Таблица 2 – Спектральные параметры ПК при различных концентрациях НЧ металлов в этанольных растворах

Концентрация НЧ, моль/л	$\lambda_{п\ max},$ нм	D	$\lambda_{ф\ max},$ нм	I, о.е	$\tau_{fl},$ нс	I/I ₀
НЧ Ag						
0	548	0,18	564	44	0,37	–
$6 \cdot 10^{-14}$	548	0,18	564	45.3	0,36	1,03
$6 \cdot 10^{-13}$	548	0,182	564	48.4	0,35	1,10
$6 \cdot 10^{-12}$	548	0,19	564	46	0,35	1,04
НЧ Au						
0	546	0,68	571	11	0,37	–
$6 \cdot 10^{-14}$ моль/л	546	0,68	571	11,3	0,37	1,03
$6 \cdot 10^{-13}$ моль/л	546	0,68	571	12	0,37	1,09
10^{-12} моль/л	546	0,66	571	11,7	0,37	1,06

Измерения показали (таблица 2), что добавление НЧ Ag приводит к небольшому увеличению поглощательной способности раствора красителя. При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются (таблица 2). В присутствии

НЧ Au также наблюдается незначительное увеличение оптической плотности раствора красителя без изменения положения или формы спектра.

При добавлении в раствор ПК НЧ серебра интенсивность флуоресценции красителя зависит от их концентрации. Как видно из таблицы 2, максимальное увеличение и оптической плотности и интенсивности флуоресценции ПК наблюдается при концентрации НЧ серебра и золота, равной $6 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Как видно из данных, НЧ Au и Ag оказывают практически одинаковый эффект на излучательную способность красителя. Время жизни флуоресценции при этом практически не изменилось.

Причиной усиления флуоресценции красителя и уменьшение его времени жизни, может быть связано с увеличением скорости электронных переходов в молекулах красителя, которые находятся в ближнем поле металлических НЧ с возбужденными плазмонами [11, 12],

Таким образом, измерения показали, что в присутствии плазмонных НЧ металлов происходит увеличение излучательной способности полиметинового красителя. При этом как для частиц золота, так и для серебра изменение интенсивности флуоресценции практически одинаково.

Литература:

1. Huang C., Wang N., Li Y., Li C., Li J., Liu H., Zhu D. A New Class of Conjugated Polymers Having Porphyrin, Poly(p-phenylenevinylene), and Fullerene Units for Efficient Electron Transfer // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39(16). – P. 5319–5325.
2. Shi Q., Hou Y., Li Y., Feng Z., Liu X. Wavelength dependence of transient photovoltage polarity // *Physics Letters A*. – 2008. – Vol. 372(36). – P. 5853–5856.
3. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Коротченков О.А. Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Vol. 3(20). – С. 30–37.
4. Nichiporuk O., Kaminski A., Lemiti M., Fave A., Litvinenko S., Skryshevsky V. Passivation of the surface of rear contact solar cells by porous silicon // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 511-512. – P. 248–251.
5. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. – К.: Наукова думка, 2005. – 296с.
6. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A., Soriano A., Brine H., Bolink H. J. Efficient cyanine dye based bilayer solar cells // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – Vol. 3(4). – P. 472–477.
7. Bulavko G.V., Ishchenko A.A. Organic bulk heterojunction photovoltaic structures: design, morphology and properties // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 83(7). – P. 575–599.
8. Bliznyuk V.N., Gasiorowski J., Ishchenko A.A., Bulavko G.V., Derevyanko N.A., Sariciftci N. S. Photore-sistance and photo induced current hysteresis in bulk heterojunction systems P3HT – PCBM – polymethine dye // *Organic Electronics*. – 2014. – Vol. 15. – P. 1105–1112.
9. Granchak V.M., Sakhno T.V., Kuchmy S.Y. Light-Emitting Materials – Active Components of Luminescent Solar Concentrators // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2014. – Vol. 50(1). – P. 1–20.
10. Ishchenko A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes // *Russian Chemical Reviews*. – 1991. – Vol. 60(8). – P. 865–884.
11. Toropov N.A., Kaliteevskaya E.N., Leonov N.B., Vartanyan T.A. Mutual modification of silver-nanoparticle plasmon resonances and the absorptive properties of polymethine-dye

molecular layers on a sapphire surface // Optics and Spectroscopy. – 2012. – Vol. 113(6). – P. 616–620.

12. Zeinidenov A.K., Ibrayev N.Kh., Gladkova V. K. Effect of silver nanoparticles on luminescent and generation properties of rhodamine 6G in aqueous alcohol solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90 (12). – P. 2440–2443.

УДК 535.3, 535.215

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОСТРУКТУРНА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ TiO₂

¹Садықова А.Е., ¹Балтабеков А.С., ¹Жанбирбаева П.А., ¹Демисинова А.,
¹Сериков Т.М.

¹Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, г.Караганда, Казахстан
sadikova-aigul@mail.ru

Изменение температуры гидротермального синтеза приводит увеличению внешнего диаметра синтезируемых НС. Так, при температуре 100⁰С НС TiO₂, которые формируют пленку уже после 3 часов имеют средний диаметр порядка 45 нм, а средний диаметр 110 нм. Увеличение длительности гидротермального синтеза приводит к увеличению длины НС TiO₂, а диаметр остается неизменным или изменяется незначительно. С целью исследования влияния длины НС TiO₂ на фотокаталитические свойства были приготовлены образцы в 3 стадиях. Наилучшие фотокаталитические характеристики были зарегистрированы для пленок из НС TiO₂ полученных после 3 стадии синтеза. Фотокаталитическая активность пленок на основе НС TiO₂ на 68% выше, чем пленок, полученных на первой стадии.

Введение. Процессы фотодеградации органических загрязнителей привлекают все большее внимание в последние десятилетия. Средиразличных оксидных полупроводниковых фотокатализаторов диоксид титана (TiO₂) было рассмотрено как самый соответствующий материал для широко распространенные экологические применения из-за своего длинного-термина термодинамическая стабильность, сильная окисляя сила, и относительная нетоксичность.

В работах [1–4] было показано, что 1D мерные структуры с прямыми электронными путями, могут значительно повысить электротранспортные свойства пленок за счет исключения границ зерен, возникающих при использовании пленок из наночастиц диоксида титана. Кроме того, наностержни обладают развитой поверхностью. Увеличение удельной поверхности полупроводникового оксидного слоя позволит адсорбировать большее количество молекул воды или красителя и приведет к росту поглощения солнечного света и увеличению концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое.

Наноструктурированные пленки на основе НС TiO₂ получали в автоклаве из нержавеющей стали с фторопластовой вставкой объемом 100 мл из раствора, содержащего 35 мл деионизованной воды (H₂O), 35 мл соляной кислоты (HCl) (36.5%, Sigma–Aldrich) и 0.25 мл бутилата титана C₁₆H₃₆O₄Ti (97%, Sigma–Aldrich). НС TiO₂ синтезировали на стеклах с проводящим слоем FTO (8 Ом/см²), предварительно очищенных в ультразвуковой ванне в смеси деионизованной воды, ацетона и 2-пропанола (объемное соотношение 1: 1: 1) в течении 30 минут. Затем подготовленные FTO подложки помещали в автоклав проводящей стороной вниз. Для получения пленок с различной морфологии варьировали температуру печи и длительность синтеза в диапазоне от 120⁰С до 200⁰С и от 6 до 24 часов соответственно. После истечения времени синтеза, автоклав доводился до комнатной температуры в естественной среде. Затем, образцы извлекались и тщательно промывались, сначала изопропиловым спиртом, затем деионизованной водой и