

ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗВИПРОМІНЮВАЛЬНОЇ ПЕРЕДАЧІ ЕНЕРГІЇ В КОМПОЗИТІ НАНО-CdS/ПВС ПІД ЧАС ФОТОСТАРІННЯ ПОЛІМЕРА

Проведено фотолюмінесцентні дослідження композитних шарів полівінілового спирту (ПВС) із наночастинками CdS. Продемонстровано, що спектр люмінесценції композиту не є адитивним накладанням спектрів ПВС і наночастинок: у спектрі фотолюмінесценції композиту основний внесок становить випромінювання наночастинок CdS, власна фотолюмінесценція ПВС після введення наночастинок істотно послаблюється.

Під час тривалого світлового опромінення відбувається деградація фотолюмінесценції композиту. Зроблено висновок, що в збудженні випромінювання наночастинок домінуючу роль відіграє безвипромінювальна передача енергії від полімеру на основі того, що деградація випромінювання наночастинок корелює з гасінням фотолюмінесценції ПВС без наночастинок.

Ключові слова: CdS, наночастинки, полімер, резонансна передача енергії.

1. Вступ

В останні двадцять років виявлено нові оптичні властивості напівпровідникових наночастинок, а також продемонстровано, що вони є ключовими компонентами у виготовленні нанопристроїв. Доведено, що властивості наноструктурних матеріалів змінюються з розмірами і формою частинок. Нові властивості виникають внаслідок того, що розміри отриманих матеріалів є такого ж порядку, як і відстані фундаментальних взаємодій. Завдяки досягненням колоїдної хімії зростає роль хімічних методів отримання наночастинок як альтернативних більш рентабельних методів порівняно з фізичними методами, такими, як молекулярно-пучкова епітаксія, магнетронне розпилення та ін.

Як відомо, структура, розміри й оптичні властивості наночастинок залежать від природи прекурсорів, стабілізаторів і розчинників. Важливу роль при цьому відіграють високомолекулярні речовини, за допомогою яких контролюють розмір і форму наночастинок, запобігають їх агрегації та поверхнево окисненню.

Для синтезу напівпровідникових наночастинок широко використовуються водорозчинні полімери (полівініловий спирт, поліетиленоксид, полівінілпірролідон, желатин та ін.). Вибір цих полімерів зумовлений тим, що, будучи оптимальними матричними матеріалами, вони проявляють високу інтегрованість із неорганічними речовинами, характеризуються можливістю зміни молекулярної маси в широкому інтервалі та мають низьку вартість. Крім стабілізуючої та контролюючої функцій, матриця бере участь у процесах електро- та фотопровідності [1, 2], а також може бути додатковим каналом збудження фотолюмінесценції (ФЛ) на-

ночастинок [3–5]. В останньому випадку кванти накачки поглинаються матеріалом матриці, а потім відбувається передача енергії (випромінювальна чи безвипромінювальна) від матриці до наночастинок, які випромінюють світло. Якщо передача енергії обумовлена електро-мультипольною взаємодією між оптично збудженою речовиною матриці та незбудженою речовиною квантової точки, то вона може відбуватися безвипромінювально. Процеси безвипромінювальної передачі енергії від збуджених молекул (донори, Д) до незбуджених (акцептори, А) називають фьорстерівськими процесами, або флуоресцентною резонансною передачею енергії. Теорію таких процесів розробили Фьорстер, Декстер, Окуно [6–8]. Для експериментального підтвердження, що процеси резонансної передачі енергії (РПЕ) дійсно відбуваються між окремими молекулами чи окремими частинами фізичних систем, використовують дані спектрів поглинання та люмінесценції, а також вимірювання часів релаксації люмінесценції Д і А. Під час РПЕ у парі донор–акцептор повинні спостерігатися: перекривання спектрів випромінювання Д і поглинання А, зменшення інтенсивності люмінесценції Д, зменшення часу релаксації люмінесценції Д і зростання часу релаксації люмінесценції А.

Автори цього дослідження пропонують ще один метод експериментальної демонстрації наявності РПЕ в нанокompозитах. Для цього використано явище фото-старіння полімерів [9]. Показано, що деградація інтенсивності ФЛ композиту під час тривалого опромінення світлом УФ діапазону зумовлена переважно зумовлена погіршенням умов накачки наночастинок внаслідок фотостаріння матриці ПВС, тобто зменшенням притоку енергії від ПВС до наночастинок.

2. Методи синтезу зразків та вимірювання ФЛ

Синтез композитного матеріалу наночастинок CdS/полівініловий спирт (CdS/ПВС) відбувався у багатокомпонентній системі $Cd^{2+} - S^{2-} - H_2O$ та полівініловий спирт (ПВС) за умов кімнатної температури. Вихідними реагентами-прекурсорами були натрію сульфід ($Na_2S \cdot 9H_2O$) та кадмію хлорид ($CdCl_2 \cdot 2H_2O$), марки «ХЧ» та «ОСЧ». Молярну концентрацію реагентів змінювали в межах ($10^{-4} - 10^{-2}$)М. Розчинений у бідистильованій воді при $90^{\circ}C$ полімер використовували як стабілізуюче середовище для синтезу колоїдних наночастинок. Полімеризація отриманого композитного матеріалу відбувалася за умов кімнатної температури в закритій посудині в присутності речовин, що адсорбують вологу.

Спектри ФЛ вимірювалися за кімнатної температури. Збудження ФЛ здійснювалося світлодіодом DL 5146-152 (довжина хвилі 409 нм, потужність $3,5 \text{ Вт/см}^2$). Спектри реєстрували за допомогою ґраткового монохроматора МДР-23 з охолодженням фотоприймачем ФЕП-62 і системою синхронного детектування. Спектральна ширина щілини складала 1 нм. Усі наведені нижче спектри виправлені на чутливість установки.

3. Фотостаріння полімерів та деградація ФЛ нанокompозиту

3.1. Фотолюмінесцентні характеристики полімеру та композиту. На рис.1 показано спектри ФЛ матриці полівінілового спирту (крива 1) та нанокompозиту CdS/ПВС (крива 2), виміряні за кімнатної температури та збудженні світлом з довжиною хвилі 409 нм. Інтенсивність збуджуючого світла в обох випадках однакова. Зауважимо, що для зручності порівняння всі спектри нормовано на одиницю в максимумі інтенсивності кожного спектра. Слід зазначити, що виміряні інтенсивності випромінювання двох матеріалів суттєво відрізняються: абсолютна інтенсивність спектра ПВС (в максимумі) майже у 10 разів більша, ніж інтенсивність у максимумі спектра випромінювання композиту.

Спектр ФЛ ПВС (крива 1 на рис. 1) є широкою асиметричною смугою з максимумом на довжині хвилі 465 нм. Такий вигляд спектру випромінювання є типовим для ПВС [10, 11] у випадку, коли збудження здійснюється у смугу поглинання, яка сформована карбонільними групами полієнів [11, 12].

Спектр нанокompозиту (крива 2 на рис. 1) характеризується більшою шириною смуги випромінювання з максимумом на довжині хвилі 515 нм і є суперпозицією люмінесценції полімеру та люмінесценції наночастинок. У спектрі ФЛ нанокompози-

ту можна виділити дві компоненти, одна з яких відповідає випромінюванню наночастинок (пунктирна крива 4 на рис. 1), а друга — ослабленому залишковому випромінюванню ПВС (пунктирна крива 3 на рис. 1). За таких умов у максимумі випромінювання композиту (довжина хвилі 515 нм) внесок випромінювання наночастинок в сумарну люмінесценцію композиту є значно більшим, ніж внесок випромінювання ПВС. Нагадаємо, що спектри 1 і 2 на рис. 1 є нормовані на одиницю. Якщо врахувати реальні співвідношення інтенсивностей випромінювання ПВС та композиту, то можна визначити співвідношення між інтенсивністю залишкової ФЛ ПВС у композиті та інтенсивністю ФЛ ПВС без наночастинок. Це співвідношення приблизно 1:30, тобто інтенсивність залишкової люмінесценції полімерної матриці в спектрі композиту більш ніж на порядок ослаблена порівнянно з інтенсивністю випромінювання чистого ПВС. Таке значне зменшення інтенсивності випромінювання ПВС може бути зумовлене або перепоглинанням власного випромінювання полімерної матриці наночастинками, які вмонтовані в ПВС, або безвипромінювальною передачею енергії оптичного збудження від ПВС до наночастинок.

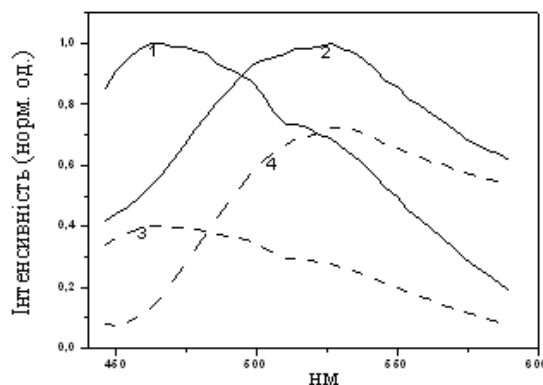


Рис. 1. Спектри ФЛ: 1 — ПВС, 2 — композиту, 3 — внесок ФЛ наночастинок до ФЛ композиту.

$$T = 300K, \lambda_{\text{збудж.}} = 409$$

Визначимо внесок перепоглинання в ослаблення інтенсивності ФЛ ПВС. У спектральному діапазоні, який відповідає смугі випромінювання ПВС, пропускання досліджуваних зразків складає близько 30 %, тобто явище перепоглинання може спричинити ослаблення інтенсивності ФЛ ПВС лише у 3–4 рази, але не в 30 разів. Отже, зменшення інтенсивності випромінювання ПВС не може бути спричинене винятково явищем перепоглинання ФЛ ПВС наночастинками. Звідси випливає висновок, що ослаблення ФЛ ПВС зумовлено переважно безвипромінювальною передачею енергії фото-збудження від ПВС до наночастинок. Для підтвердження цього висновку нами прове-

дено експерименти з вивчення впливу тривалого опромінення світлом УФ діапазону на ФЛ зразків ПВС і композиту нано-CdS/ПВС.

3.2. Кінетика фото-стимульованої деградації люмінесценції ПВС і композиту. Ми провели дослідження зміни інтенсивності та форми спектрів ФЛ ПВС і композиту CdS/ПВС під час неперервного опромінювання світлом з довжиною хвилі 409 нм. На рис. 2 зображено залежності інтенсивностей ФЛ у максимумах відповідних спектрів для ПВС (пунктирна крива 1) та нанокompозиту CdS/ПВС (суцільна крива 2) від часу світлового опромінювання зразків. Як бачимо, у процесі опромінювання інтенсивність люмінесценції і ПВС, і композиту спадає (деградація ФЛ). Наголосимо, що для кривої 1 довжина хвилі реєстрації складала 480 нм, а для кривої 2–515 нм. Завдяки такому вибору довжини хвилі реєстрації крива 2 відображає падіння інтенсивності ФЛ наночастинок CdS, що належать до складу композиту CdS/ПВС, оскільки внесок власної люмінесценції ПВС на довжині хвилі 515 нм незначний (не перевищує 20 % – див. рис. 1, крива 3).

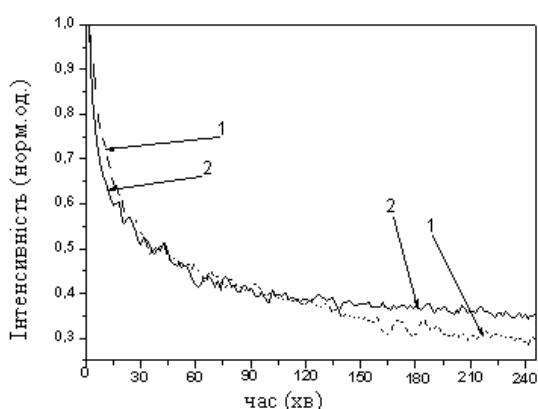


Рис. 2. Часові залежності інтенсивностей ФЛ за умов неперервного опромінювання: 1 – ПВС, 2 – композиту. $T = 300\text{K}$, $\lambda_{\text{збудж.}} = 409$

З рис. 2 видно, що на початкових етапах опромінювання відбувається швидка деградація ФЛ обох матеріалів, і після 2–2,5 год. інтенсивність складає близько 30 % і 40 % від початкової для ПВС і CdS/ПВС, відповідно. Зауважимо, що у межах експериментальних похибок часові залежності інтенсивності ФЛ обох матеріалів протягом перших двох годин освітлення майже збігаються. Незначні розбіжності спостерігаються лише після довготривалого світлового опромінювання більше двох годин, причому відносне падіння інтенсивності ФЛ ПВС дещо більше, ніж у CdS/ПВС.

Слід зауважити, що деградація ФЛ ПВС добре відоме явищем. Її суть полягає у фото-стимульованому руйнуванні зв'язків у полімері

[15]. Синхронність падіння інтенсивності ФЛ ПВС та CdS/ПВС свідчить, що ці два процеси пов'язані між собою.

Існує кілька можливих причин падіння інтенсивності ФЛ композиту на довжині хвилі 515 нм. Одна з них – падіння інтенсивності випромінювання ПВС, який належить до складу композиту. Однак внесок випромінювання полімеру на довжині хвилі 515 нм становить не більше 20 % від інтенсивності випромінювання композиту, як цілого. Враховуючи те, що інтенсивність ФЛ ПВС знижується приблизно у 3 рази (крива 1 на рис. 2), то падіння ФЛ композиту CdS/ПВС за рахунок деградації ФЛ ПВС не може перевищувати 7–8 %. Оскільки інтенсивність ФЛ CdS/ПВС зменшується на 70 %, то можна зробити висновок, що решта більш ніж 60 % падіння інтенсивності ФЛ композиту припадає на згасання ФЛ наночастинок CdS.

Можливими причинами зменшення інтенсивності ФЛ наночастинок є збільшення ймовірності безвипромінювальної рекомбінації в об'ємі наночастинок та погіршення умов накачки.

Оскільки процес деградації ФЛ ПВС і поява нових каналів безвипромінювальної рекомбінації в об'ємі наночастинок різні за природою процеси, то малоймовірно зробити припущення, що їх кінетика буде однаковою. Відтак в досліджуваних зразках зміна темпу безвипромінювальної рекомбінації не може бути головним фактором, який визначає згасання ФЛ наночастинок CdS, а домінуючою причиною зменшення інтенсивності ФЛ наночастинок з часом повинно бути саме погіршення умов збудження наночастинок.

Слід зазначити, що збудження ФЛ наночастинок CdS, які належать до композиту, може відбуватися по трьох каналах: 1) збудження в результаті безпосереднього поглинання наночастинок квантів світла збудження; 2) збудження в результаті перепоглинання, тобто поглинання наночастинок квантів люмінесценції ПВС; 3) збудження внаслідок безвипромінювальної передачі енергії фото-збудження від ПВС до наночастинок.

Описані процеси дають різний внесок у збудження ФЛ наночастинок і, відповідно, мають різний вплив на кінетику деградації ФЛ нанокompозиту. Якщо у збудженні наночастинок домінувало б пряме поглинання квантів світла із пучка зовнішнього збудження (перший канал), абсолютна інтенсивність власної ФЛ наночастинок не повинна була б залежати від часу, позаяк, як уже зазначалося, процеси зменшення квантового виходу ФЛ (зміна безвипромінювальної рекомбінації) з часом у наших композитах не є домінуючими. Отже, спостережене зменшення інтенсивності ФЛ композиту CdS/ПВС повинно бути обумовлене змінами, пов'язаними з іншими (другим і третім) каналами

збудження ФЛ.

Однак, щоб з'ясувати, який із каналів відіграє домінуючу роль, недостатньо експериментальних даних із рис. 2, оскільки і перепоглинання, і безвипромінювальна передача енергії повинні проявлятися у синхронному згасанні ФЛ CdS/ПВС. Тож потрібно брати до уваги інші експериментальні дані. Зокрема, про незначний внесок перепоглинання (другий канал) у нанокompозитних матеріалах уже згадували (див. підпункт 1). На основі експериментальних даних, які наведені в підпункті 1, було висловлено припущення, що значний внесок в накачку наночастинок дає явище РПЕ.

Наявність значного внеску РПЕ до процесу накачки наночастинок повністю узгоджується з поведінкою кривих часової деградації абсолютних інтенсивностей ФЛ ПВС і композиту CdS/ПВС. На початкових етапах криві часової деградації майже збігаються (у межах експериментальної похибки), оскільки домінуючим є внесок РПЕ у накачку наночастинок. Відтак ФЛ CdS знижується синхронно з ФЛ ПВС. На кінцевих етапах (після 2–2,5 год неперервного опромінювання) зниження інтенсивності ФЛ композиту відбувається повільніше, ніж зниження ФЛ ПВС, через те, що відносний внесок випромінювання наночастинок CdS, яке збуджене внаслідок прямого поглинання, збільшується стосовно ФЛ, яка збуджується через процес РПЕ і перепоглинання.

Розглянемо механізм гасіння ФЛ композиту зважаючи на те, що основний внесок в накачку ФЛ наночастинок дає процес РПЕ.

3.3. Механізм гасіння ФЛ композиту. На рис. 3 (а, б) зображено спектри ФЛ ПВС і композиту CdS/ПВС до опромінення (криві 1) і після опромінення світлом довжиною хвилі 409 нм. (криві 2, час опромінення — 4 год.). Усі криві нормовано на одиницю. Слід зазначити, що під час тривалого опромінювання як ПВС, так і композиту, згасання ФЛ супроводжується також і змінами у спектральному розподілі інтенсивності ФЛ. Зокрема, для обох матеріалів внаслідок тривалого опромінювання, відбувається зсув максимуму ФЛ у довгохвильовий діапазон спектра. Варто зауважити, що величина червоного зсуву для обох матеріалів становить приблизно 10 нм, а форма спектрів ФЛ ПВС та нанокompозиту після тривалого опромінення залишається майже незмінною.

Беручи до уваги всі експериментальні результати, наведені на рис. 1–3, механізм фотостимульованої деградації люмінесценції у композиті CdS/ПВС можна пояснити так. Як відомо, для ПВС характерна наявність багатьох смуг випромінювання [14], причому ці смуги достатньо широкі, що пов'язано з особливостями внутрішньої структури полімерів [13]. Така структура спектрів ФЛ ПВС відображає наявність щільно розташованих рівнів

в енергетичній структурі цього полімеру. Саме завдяки цьому ПВС може бути якісним донором енергії в процесі безвипромінювальної передачі енергії до вкраплених в нього наночастинок CdS. Так, наявні в композиті CdS/ПВС наночастинок не однакової за розмірами. Відповідно, внаслідок квантово-розмірного ефекту, енергетичні рівні наночастинок характеризуються певною дисперсією. Наявність різних за енергією рівнів у ПВС створює передумови для передачі енергії до наночастинок різних розмірів, а відтак, зміни в енергетичній структурі ПВС повинні відображатися на випромінюванні наночастинок.

Під час фотоопромінювання композиту відбувається руйнування частини зв'язків матриці ПВС, яка відповідає за короткохвильове крило ФЛ ПВС [15]. Внаслідок чого, з одного боку, спостерігається зменшення абсолютної інтенсивності ФЛ ПВС (рис. 2), а з іншого — червоний зсув максимуму ФЛ ПВС (рис. 3). У зв'язку з руйнацією більш високо енергетичних зв'язків у ПВС, частково руйнується той канал безвипромінювальної передачі енергії, яким енергія передається до наночастинок найменших розмірів, у яких рівні енергії розташовані найвище. Це призводить до припинення накачки деякої частини наночастинок, і, відповідно, до зменшення абсолютної інтенсивності смуги ФЛ наночастинок, та до червоного зсуву в спектрі ФЛ наночастинок.

Водночас зменшення абсолютної інтенсивності ФЛ ПВС призводить до зменшення інтенсивності явища перепоглинання, що своєю чергою, зумовлює зменшення ФЛ наночастинок. Оскільки інтенсивність ФЛ композиту CdS/ПВС визначається здебільшого наночастинками, то вона також буде зменшуватися.

4. Висновки

У статті проведено фотолюмінесцентні дослідження композитних шарів із полівінілового спирту з наночастинками CdS. Показано, що наявність наночастинок у композиті зумовлює послаблення власної ФЛ ПВС приблизно в 30 разів, і основний внесок до ФЛ композиту дає випромінювання наночастинок CdS. Зроблено висновок, що істотне послаблення ФЛ ПВС у складі композиту спричинене наявністю безвипромінювальної резонансної передачі енергії від ПВС, який є донором, до наночастинок CdS — акцепторів енергії.

Виявлено, що тривале фотоопромінювання композиту призводить до деградації його ФЛ.

Кореляція кривих часової залежності деградації ФЛ ПВС та композиту дала змогу стверджувати, що у композиті вагому роль відіграють процеси безвипромінювальної передачі енергії від ПВС до наночастинок.

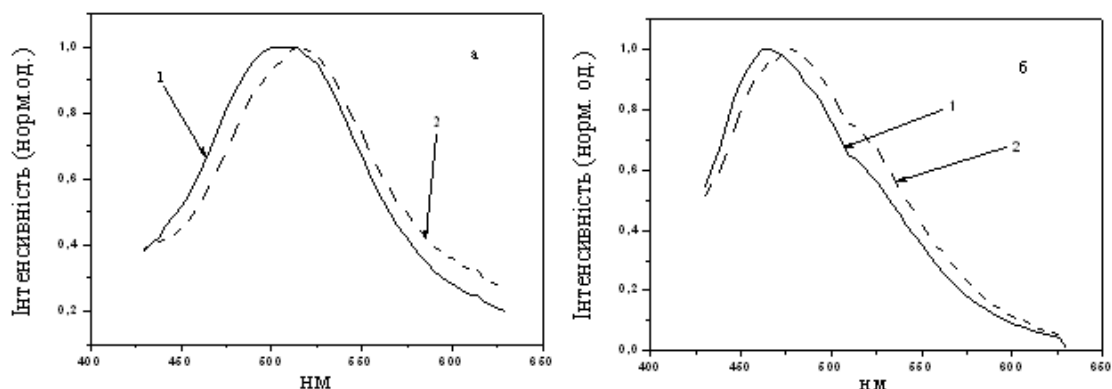


Рис. 3. Спектри ФЛ ПВС (а) і композиту (б).

Криві 1 — до опромінювання, криві 2 — після опромінювання. $T = 300K$, $\lambda_{збудж.} = 409$

- Bourdakos K. N. Highly efficient near-infrared hybrid organic-inorganic nanocrystal electroluminescence device / K. N. Bourdakos, N. M. Dissanayake, T. Lutz, S. Silva, R. J. Curry // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 92. — P. 153311.
- Wang Y. Photoconductivity of CdS nanocluster-doped polymers / Y. Wang, N. Herron // *Chem. Phys. Lett.* — 1992. — V. 200. — № 1, 2. — P. 71–75.
- Liu N. Forster resonance energy transfer from poly(9-vinyl carbazole) to silicon nanoparticles in their composite films / N. Liu, H.-Z. Chen, F. Chen, M. Wang // *Chem. Phys. Lett.* — 2008. — V. 451. — P. 70–74.
- Wang J.-H. Fluorescence resonance energy transfer between FITC and water-soluble CdSe/ZnS quantum dots / J.-H. Wang, T.-C. Liu, Y.-C. Cao, X.-F. Hua, H.-Q. Wang, H.-L. Zhang, X.-Q. Li, Y.-D. Zhao // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2007. — V. 302. — P. 168–173.
- Lunza M. Forster resonant energy transfer in quantum dot layers / M. Lunza, A. Louise Bradley, W.-Y. Chenb, Y. K. Gun'ko // *Superlattices and Microstructures.* — 2010. — V. 47. — P. 98–102.
- Forster T. // *Annalen der Physik.* — 1948. — V. 2. — P. 55.
- Dexter D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D. L. Dexter // *J. Chem. Phys.* — 1953. — V. 21. — P. 836.
- Okuno Y. Theoretical study of excitation-energy transfer in a diarylethylene-linked porphyrin array / Y. Okuno, S. Mashiko // *Thin Solid Films.* — 2003. — V. 438–439. — P. 215–220.
- Li P. Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites / P. Li, R. Yang, J. Yu, Y. Liu // *Polymer Degradation and Stability.* — 2008. — V. 93. — P. 84–89.
- Suchkova E. N. Luminescent properties of polyvinyl alcohol inorganic salt compositions / E. N. Suchkova, A. B. Pagubko // *Russian Physics Journal.* — 2008. — V. 51(6). — P. 633–636.
- Ибраев Н. К. Аннигиляционная замедленная флуоресценция эозина и родамина БЖ в пленках поливинилового спирта / Н. К. Ибраев, Г. А. Кещле, Л. В. Львовшин // *Журнал прикладной спектроскопии.* — 1982. — № 5. — С. 750–755.
- Смирнов Л. В. Изменение цвета поливинилового спирта при термообработке. / Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. З. Попов // *Журнал прикладной спектроскопии.* — 1967 — № 1. — С. 94–98.
- Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. / A. Gopferich // *The Biomaterials : Silver Jubilee Compendium.* — 2006. — P. 117–128.
- Baimuratov E. Thermal, photo and γ -radiation degradation of mechanically loaded poly(vinyl alcohol) / E. Baimuratov, D. S. Saidov I. Y. Kalontarov // *Russian Physics Journal.* — 1993. — V. 39(1). — P. 35–39.
- Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion / A. Gopferich // *Biomaterials.* — 1996. — V. 17(2). — P. 103–114.

V. Fediv, A. Kovalchuk, E. Gule, G. Rudko

STUDYING OF NON-RECOMBINATION ENERGY TRANSFER IN COMPOSITE MATERIALS OF NANO-CdS/PVA DURING PHOTO AGEING OF POLYMERS

Photoluminescence properties of composite layers of polyvinyl alcohol polymer films with CdS nanoparticles were studied. Quenching of the intrinsic photoluminescence of pure polyvinyl alcohol after the introduction of nanoparticles was demonstrated. Degradation of the photoluminescence of composite after prolonged light exposure of this material was found.

Concluded that non-radiative energy transfer from the polymer to nanoparticles have dominant role in exciting process on the basis that the photoluminescence degradation of nanoparticles correlates with the photoluminescence degradation of pure PVA without nanoparticles.

Keywords: CdS, nanoparticles, polymer, resonance energy transfer.