

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ CsPbBr₃ ПРИ РАБОТЕ СОВМЕСТНО С ФИОЛЕТОВЫМИ СВЕТОДИОДАМИ

Л. Л. Троцюк¹, Е. С. Тон², В. И. Цвирко², Л. Н. Сурвилло², С. И. Лишик², О. С. Кулакович¹,
А. А. Романенко¹, В. В. Крюков¹, Ю. В. Трофимов², С. В. Гапоненко^{1*}

УДК 535.37;620.3

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-662-667>

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by

² Центр светодиодных и оптоэлектронных технологий НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 22 августа 2022)

В рамках концепции создания безопасных для здоровья человека светодиодных источников освещения с бактерицидным эффектом исследованы характеристики светодиодной системы, состоящей из коммерческого фиолетового светодиода и зеленого люминофора на основе нанокристаллов CsPbBr₃. Установлено, что внутренняя эффективность нанокристаллического люминофора в составе силиконового компаунда превышает 40 %, однако заметно снижается вследствие нагрева при токах ~0.1 А (интенсивность возбуждения люминофора ~0.1 Вт/мм²). Предотвращение этого нежелательного эффекта возможно путем использования геометрии “удаленный люминофор” в конструкции осветителей, а также путем улучшения тепловой стабильности нанокристаллов химическими методами.

Ключевые слова: люминофор, светодиод, бактерицидное действие, перовскиты, нанокристаллы.

In the context of development of LED luminaries with antibacterial effect but without harmful effects on human health, the characteristics of an LED lighting system consisting of a commercial violet LED and a green phosphor based on CsPbBr₃ nanocrystals are studied. Internal efficiency of the nanocrystalline phosphor in a silicone compound was found to exceed 40% falling down noticeably because of heating for electric current of the order of 0.1 A (excitation intensity of the order of 0.1 W/mm²). This undesirable feature can be diminished using remote phosphor design of luminaries as well as by rising thermal stability of nanocrystals with chemical techniques.

Keywords: phosphor, LED, antibacterial effect, perovskites, nanocrystals.

Введение. Бактерицидное действие ультрафиолетового (УФ) излучения хорошо известно. Ртутные лампы УФ-С-диапазона (200—280 нм) широко применяются для дезинфекции помещений, воздушных и водных сред. Активное развитие твердотельных светодиодных источников УФ-излучения позволяет в некоторых случаях заменить ртутные лампы. Однако применение УФ-С-излучения требует соблюдения строгих мер безопасности, что ограничивает его использование в присутствии живых организмов (растений, животных, человека). В то же время имеются сведения о заметном бактерицидном эффекте светодиодных источников коротковолнового видимого излучения с максимумом излучения на длине волны 400±5 нм, включая разрушение вируса SARS-CoV-2 (COVID-19), причем эффект усиливается при совместном использовании с коммерческими светодиодами белого свечения [1—4]. Комбинация коммерческих фиолетовых (407 нм) и белых светодиодов используется для раз-

PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF THE PEROVSKITE CsPbBr₃ NANOCRYSTALS BASED PHOSPHOR COMBINED WITH VIOLET LEDS

L. L. Trotsiuk¹, E. S. Ton², V. I. Tsvirko², L. N. Survilo², S. I. Lishik², O. S. Kulakovich¹, A. A. Romanenka¹, V. V. Krukov¹, Yu. V. Trofimov², S. V. Gaponenko^{1*} (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by;

² Center of LED and Optoelectronic Technologies of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

работки светодиодных светильников с функцией дезинфекции помещений [5]. Отметим, что в белых светодиодах электролюминесцентное излучение полупроводниковых кристаллов в синей области (максимум на 450—460 нм) дополняется широкополосной фотолюминесценцией люминофоров до получения белого света с заданными колориметрическими характеристиками [6]. Такое решение обусловлено оптимизацией технологического процесса при производстве светодиодов, исходя из их конечной стоимости, энергетической эффективности и требуемых колориметрических параметров. Излучение вблизи 400 нм в коммерческих белых светодиодах имеет слишком низкую интенсивность для применения в качестве антибактериального прибора. В то же время хорошо известно, что белое свечение также можно получить, используя в качестве электролюминесцентного источника фиолетовый светодиод, дополнив его двумя или тремя люминофорами, излучающими в синей или зелено-синей и оранжево-красной областях. Успешное развитие принципов коллоидной оптоэлектроники [7] позволяет рассматривать в качестве сине-зеленого люминофора полностью неорганические нанокристаллы перовскитов CsPbBr_3 , а в качестве оранжево-красного — нанокристаллы перовскитов CsPbI_3 [8] либо использующиеся в жидкокристаллических дисплеях нанокристаллы CdSe [9], при этом спектральная область фотолюминесценции в случае перовскитов задается главным образом их составом (вариацией соотношения Cl, Br, I) и частично размером, а для нанокристаллов CdSe — их размером благодаря целенаправленному использованию квантового размерного эффекта и концепции структуры ядро-оболочка.

В настоящей работе исследованы люминесцентные характеристики люминофора на основе нанокристаллов CsPbBr_3 со структурой перовскита совместно с коммерческими фиолетовыми светодиодами средней мощности.

Методика синтеза и измерений. В связи с тем что органические (содержащие атомы C, H) и гибридные перовскитные соединения в нанокристаллической форме обладают низкой устойчивостью к нагреванию и рассматриваются главным образом в контексте применения в солнечных элементах [10], для тестирования в качестве зеленого люминофора при работе в составе светодиодного источника выбраны нанокристаллы CsPbBr_3 , на основе которых активно создаются и исследуются светодиодные источники света [11].

Синтез нанокристаллов CsPbBr_3 проводили методом горячей инъекции в инертной атмосфере согласно методике [12] с небольшими изменениями. Сначала готовили раствор олеата цезия. Для этого к 80 мг карбоната цезия (CsCO_3) добавляли 3 мл 1-октодецена и 0.35 мл олеиновой кислоты. Смесь вакуумировали и нагревали при 120 °C в течение 30 мин. Затем температуру повышали до 150 °C и нагревали в атмосфере аргона до получения прозрачного раствора. Для синтеза перовскитных нанокристаллов в трехгорлую колбу объемом 25 мл вносили 69 мг PbBr_2 , 5 мл 1-октодецена, 0.5 мл олеиновой кислоты и 0.5 мл олеиламина. Смесь нагревали под вакуумом при 120 °C в течение 30 мин. После полного растворения PbBr_2 реакционную смесь нагревали в атмосфере аргона до 170 °C и быстро инжестировали смесь 0.6 мл 1-октадецена и 0.4 мл олеата цезия, предварительно нагретую до 100 °C. Спустя 5 с перемешивания колбу помещали в ледяную баню и раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученный раствор центрифугировали для удаления агрегатов при 10000 об/мин в течение 10 мин и редиспергировали в толуоле. Для удаления избытка лигандов раствор центрифугировали в присутствии ацетонитрила (объемное соотношение 1:1) при 10000 об/мин в течение 10 мин и также редиспергировали в толуоле.

Для применения в составе светодиодного источника готовили композицию путем смешивания раствора нанокристаллов в толуоле с силиконовой смолой ЭТМ-1 в соотношении 1:1 на лабораторном шейкере Vortex-1. Перед добавлением отвердителя к композиции растворитель удалялся с помощью вакуумирующего устройства в течение 30—40 мин. Силиконовая композиция наносилась на поверхность светодиодов дозировано с массой капель от 2 до 5 мг. В качестве основы для светодиодных источников использовались InGaN-светодиоды UV-1W400 (LEDGUHON) с полосой излучения в области 390—405 нм и SZN05A01S (Seoul Semiconductor) с полосой 405—415 нм.

Для исследования спектрально-кинетических свойств перовскитов в составе композиции раствор нанокристаллов разбавляли силиконовой смолой в соотношении 1:40, добавляли отвердитель и наносили 200 мкл на стеклянную подложку размером 1×2 см. Для измерения фотолюминесцентных характеристик нанокристаллов в растворах и в компаунде использован спектрофлуориметр Fluorolog-3 (Horiba Scientific, США), а электролюминесцентных характеристик светодиодного источника — спектрорадиометр SPECTRO320 и интегрирующая сфера ISP500 (Instrument Systems GmbH). Температура светодиодов в точке пайки t_c поддерживалась с помощью термостатирующего столика в диа-

пазоне 25 ± 0.2 °C. Рабочий ток светодиодов составлял не более 30 % от номинального значения. Измерения температуры силиконовой композиции, нанесенной на светодиод, не проводились. Отметим, что возможный нагрев композиции обусловлен в основном выделением тепла нанокристаллами.

Результаты и их обсуждение. Фотолюминесценция исходного раствора нанокристаллов перовскитов в толуоле имеет узкий спектр испускания (20 нм) с максимумом на $\lambda = 507$ нм (рис. 1, а), а кинетика затухания люминесценции характеризуется немоноэкспоненциальным затуханием со средним временем жизни $\tau_{\text{ave}} = 6.0$ нс (рис. 1, б). Среднее время жизни определялось на основании аппроксимации кинетики мультиэкспонентой по формуле $\tau_{\text{ave}} = \sum \alpha_i \tau_i (\sum \alpha_i \tau_i)^{-1} \cdot 100\%$, где τ_i и α_i — время и весовой множитель i -й компоненты. Относительная амплитуда f_i каждой из компонент рассчитывалась по формуле $f_i = \alpha_i \tau_i (\sum \alpha_i \tau_i)^{-1} \cdot 100\%$. Перенос нанокристаллов из раствора в силиконовый компаунд незначительно (на 1 %) смещает спектр испускания в длинноволновую область при некотором (на 5 %) увеличении его полуширины. Кинетика затухания фотолюминесценции при переносе в компаунд изменяется весьма заметно: появляются более выраженные быстрые и относительно медленные компоненты (рис. 1, б). Аппроксимация дает среднее время жизни $\tau_{\text{ave}} = 25.1$ нс, однако сложный характер затухания можно оценить более адекватно по сопоставлению графиков рис. 1, б и табл. 1. Такое изменение кинетики указывает на изменение процессов релаксации и рекомбинации носителей заряда в нанокристаллах вследствие возникновения новых состояний на границе раздела нанокристалл—компаунд.

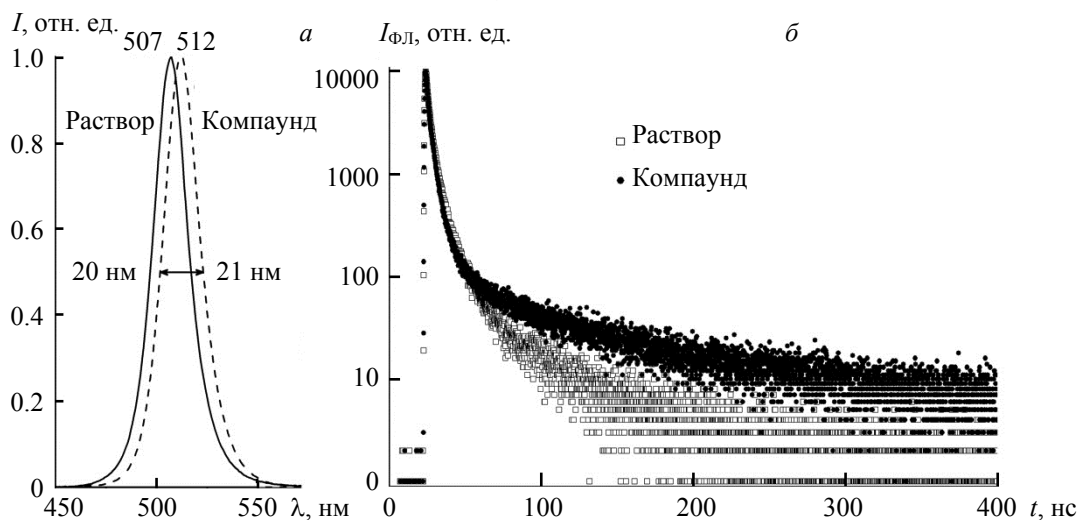


Рис. 1. Спектры испускания фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) нанокристаллов CsPbBr_3 в растворе толуола и кремниевом компаунде (а), кинетика затухания фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм) (б)

Т а б л и ц а 1. Характеристики затухания фотолюминесценции нанокристаллов CsPbBr_3 в толуоле и кремниевом компаунде

Раствор			Компаунд		
τ_i , нс	α_i	f_i , %	τ_i , нс	α_i	f_i , %
1.2	0.678	30	1.1	0.616	25
4.9	0.310	58	3.7	0.367	50
24.7	0.012	12	20.1	0.014	10
			140.1	0.003	15
$\tau_{\text{ave}} = 6.0$ нс			$\tau_{\text{ave}} = 25.1$ нс		

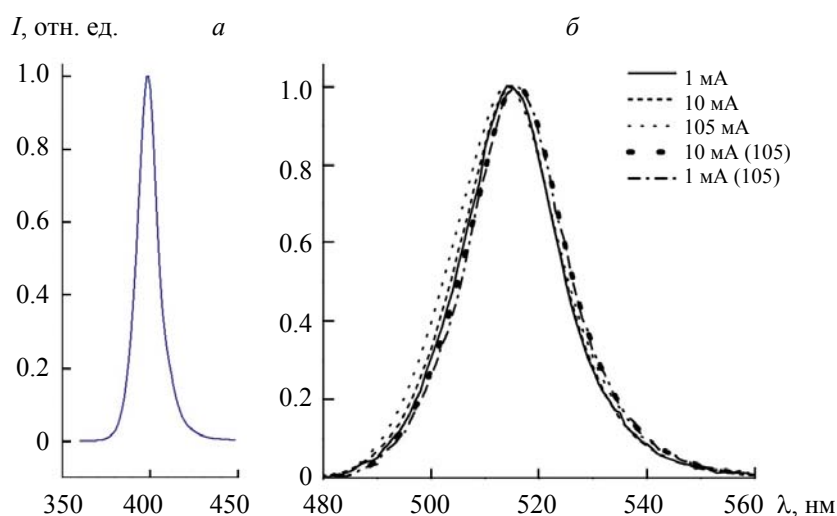


Рис. 2. Нормированные спектры электролюминесценции фиолетового светодиода UV-1W400 (а) и фотолюминесценции силиконовой композиции, содержащей нанокристаллы CsPbBr₃ (б), измеренные при токе 1, 10 и 105 мА, а также при токе 10 мА после 105 мА (обозначено 1 мА (105)) и 1 мА после 105 мА (1 мА (105))

С учетом возможной зависимости фотолюминесцентных свойств нанокристаллических люминофоров от интенсивности и дозы поглощенного возбуждающего излучения измерения характеристик светодиодной системы проводились по следующему алгоритму: значения тока менялись скачками с продолжительностью рабочих интервалов 5 мин в последовательности 1-10-105-10-1 мА, что позволяло одновременно оценить возможную зависимость эффективности люминофора от мощности возбуждающего и поглощенного излучения, а также от работы в течение определенного периода при высокой интенсивности возбуждения (~ 0.1 Вт/мм²). В таком же цикле измерялись параметры исходных светодиодов без люминофора. Изготовлена серия образцов с разными источниками возбуждения и различной массой нанесенной на них композиции (2—5 мг). Все образцы показали в целом схожие результаты. Для определенности на рис. 2, 3 и в табл. 2 данные представлены для одного образца нанокристаллического люминофора CsPbBr₃, работающего совместно с фиолетовым светодиодом UV-1W400. Его собственный спектр показан на рис. 2, а. Внутренняя эффективность композиции определялась как отношение излученной оптической мощности к поглощенной оптической мощности.

Измерения показывают значительную внутреннюю эффективность нанокристаллов перовскитов после переноса из растворителя в силиконовую композицию и ее нанесения на поверхность светодиода (выше 40 %), которая, однако, монотонно снижается при увеличении тока от 1 до 105 мА, восстанавливаясь после уменьшения тока с незначительными изменениями спектра люминесценции (длинноволновое смещение спектра на 1 % по шкале длин волн).

Т а б л и ц а 2. Характеристики светодиодной системы при различных токах

Оптическая мощность чипа UV-1W400 без люминофора, мВт	Оптическая мощность, поглощенная люминофором, мВт	Ток, мА	Эффективность внешняя, %	Эффективность внутренняя, %
0.43	0.07	1.0	6.9	42.5
10.6	2.5	10.0	4.3	18.1
145	31	105.0	1.8	8.5
<i>После нагрузки (воздействие током 105 мА)</i>				
10.6	2.1	10.0	3.8	19.4
0.43	0.06	1.0	6.1	40.3

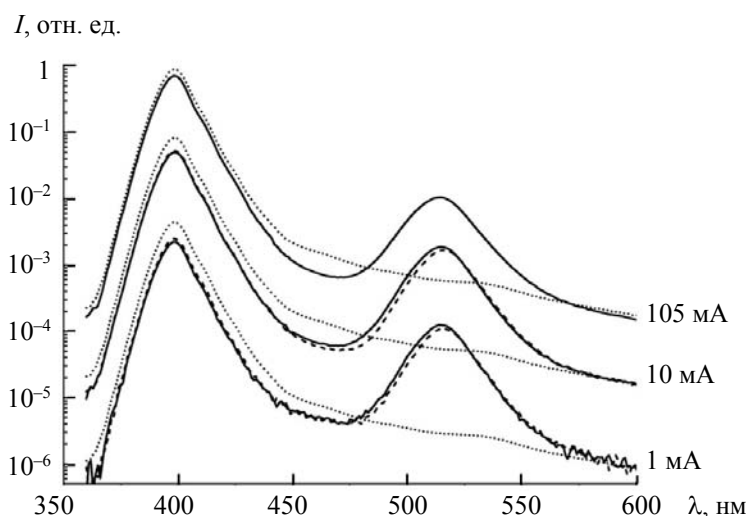


Рис. 3. Спектры светоизлучающей системы, состоящей из фиолетового светодиода UV1W400 и силиконового компаунда с нанокристаллами CsPbBr_3 , при токах 1, 10 и 105 мА, точки — исходные спектры светодиода UV1W400, сплошные кривые — последовательно измеренные спектры при токах 1, 10 и 105 мА, пунктир — спектры, измеренные при токах 1 и 10 мА после применения тока 105 мА в течение 5 мин

Наиболее вероятной причиной снижения эффективности люминофора с ростом тока является нагрев нанокристаллов CsPbBr_3 излучением фиолетового светодиода. На это неявно указывает смещение спектра испускания на $\sim 1\%$ в длинноволновую сторону, которое может быть связано с фотоиндуцированной деградацией нанокристаллов, вносящих вклад в коротковолновую часть спектра испускания и имеющих минимальный размер. Негативное воздействие нагревания на люминесцентные свойства перовскитов в нанокристаллической форме хорошо известно и описано в [13].

Заключение. В результате исследования фото- и электролюминесцентных характеристик светодиодной системы, состоящей из коммерческого светодiodа фиолетового диапазона (395—405 нм) и силиконовой композиции с нанокристаллами CsPbBr_3 со структурой перовскита, установлено, что композиция имеет внутреннюю эффективность $\sim 50\%$ при токах ~ 1 мА, снижающуюся до $\sim 10\%$ при токах ~ 0.1 А и восстанавливающуюся до исходного значения после прекращения действия тока указанной величины. Люминофор на основе нанокристаллов CsPbBr_3 имеет спектр фотолюминесценции в исходном растворе в толуоле с максимумом на длине волны 507 нм и полушириной 20 нм, эти параметры незначительно изменяются при переносе нанокристаллов в силиконовую композицию, однако при работе в составе светодиодной системы полуширина спектра увеличивается на 10 %, а длина волны максимума спектра излучения — на 1 % при 100-кратном росте тока. Полученные результаты указывают на перспективность перовскитных нанокристаллов для работы в составе светодиодных источников освещения, обладающих бактерицидным эффектом, однако для получения максимальной интенсивности необходимо конструктивно обеспечить условия, предотвращающие заметный нагрев люминофора при работе. Таким решением может стать создание светодиодных источников света с удаленным люминофором, что позволит ослабить нагрев нанокристаллов и улучшить их охлаждение в процессе работы. Целесообразно развивать химические методы повышения термостабильности перовскитных нанокристаллов, например, допировать катионами других металлов [14], использовать структуры ядро—оболочка [15], модифицировать поверхность перовскитов [16], добавлять защитный слой [17], оптимизировать состав компаундов и др.

- [1] C. F. Stewart, R. M. Tomb, H. J. Ralston, J. Armstrong, J. G. Anderson, S. J. MacGregor, C. D. Atreya, M. Maclean. *Photochem. Photobiol.*, **98** (2022) 504—512
- [2] J. Buehler, F. Sommerfeld, T. Meurle, K. Hoenes, M. Hessling. *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, **15** (2021) 169—175
- [3] B. Lau, D. Becher, M. Hessling. *Photonics*, **8** (2021) 414—512

-
- [4] **M. Hessling, B. Lau, P. Vatter.** *Photonics*, **9** (2022) 113—123
- [5] **Н. А. Захарова, С. И. Лишик, В. Е. Слепокуров, Ю. В. Трофимов, В. И. Цвирко, А. Е. Челябин.** Светодиодные устройства для предотвращения распространения инфекционных заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем, Минск–Шанхай–Чанчунь: стратегия прорывного сотрудничества: Сб. матер. науч.-практ. конф., Минск, 21 апреля 2022 г., БНТУ (2022) 126—130
- [6] **S. V. Gaponenko, H. V. Demir.** *Applied Nanophotonics*, Cambridge, Cambridge University Press (2018)
- [7] **S. Gaponenko, H. V. Demir, C. Seassal, U. Woggon.** *Opt. Exp.*, **24** (2016) A430—A433
- [8] **S. Chang, Z. Bai, H. Zhong.** *Adv. Opt. Mater.*, **6** (2018) 1800380
- [9] **T. Erdem, H. V. Demir.** *Nanophotonics*, **2** (2013) 57—81
- [10] **L. Kong, X. Zhang, C. Zhang, L. Wang, S. Wang, F. Cao, D. Zhao, A. L. Rogach, X. Yang.** *Adv. Mater.*, **34**, N 25 (2022), <https://doi.org/10.1002/adma.202205217>
- [11] **M. Lu, J. Guo, S. Sun, P. Lu, J. Wu, Y. Wang, S. V. Kershaw, W. W. Yu, A. L. Rogach, Y. Zhang.** *Nano Lett.*, **20** (2020) 2829—2836
- [12] **Q. A. Akkerman, V. D’Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna.** *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 10276—10281
- [13] **J. Li, X. Yuan, P. Jing, J. Li, M. Wei, J. Hua, J. Zhao, L. Tian.** *RSC Adv.*, **6** (2016) 78311—78316
- [14] **Y. Chen, Y. Liu, M. Hong.** *Nanoscale*, **12** (2020) 12228—12248
- [15] **G. H. Ahmed, J. Yin, O. M. Bakr, O. F. Mohammed.** *ACS Energy Lett.*, **6** (2021) 1340—1357
- [16] **M. A. Afroz, N. Ghimire, K. M. Reza, B. Bahrami, R. S. Bobba, A. Gurung, A. H. Chowdhury, P. K. Iyer, Q. Qiao.** *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 2432—2439
- [17] **M. Thambidurai, M. I. Omer, F. Shini, H. A. Dewi, N. F. Jamaludin, T. M. Koh, X. Tang, N. Mathews, C. Dang.** *Chem. Sus. Chem.*, **15** (2022) 202102189