

**ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr_3 и CdSe/CdZnS ,
АДАПТИРОВАННЫЙ К СУМЕРЕЧНОМУ ЗРЕНИЮ ЧЕЛОВЕКА**

**О. И. Патинко*, А. А. Романенко, В. В. Крюков,
Л. Л. Троцюк, О. С. Кулакович, С. В. Гапоненко**

УДК 535.62:621.3.032.35

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-61-66>

*Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: ol.patsinko@ifanbel.bas-net.by*

(Поступила 30 ноября 2022)

Экспериментально показана возможность получения источников света на основе коммерческих синих светодиодов и двух узкополосных нанокристаллических люминофоров (CsPbBr_3 и CdSe/CdZnS), одновременно удовлетворяющих следующим критериям: максимум спектра излучения соответствует пику чувствительности зрения человека в ночное время (505 нм), координаты цветности в стандарте CIE 1931 близки к точке [0.33; 0.33], коррелированная цветовая температура $\text{CCT} \approx 6000$ К с возможностью перехода к более “теплому” свету с $\text{CCT} \approx 4500$ К, полный набор возможных цветов (гамут) превышает нормы стандарта HDTV, приближаясь к нормам стандарта UHDTV. Отмечается, что для серьезного прогресса в разработке источников освещения, адаптированных к ночному и сумеречному зрению человека, необходима выработка метрологических стандартов и скорректированных единиц яркости и силы света при одновременном отказе от применения индекса цветопередачи для ночного и сумеречного освещения.

Ключевые слова: люминофор, сумеречное зрение человека, источник освещения, нанокристалл.

The possibility has been experimentally shown of obtaining light sources based on commercial blue LEDs and two narrow-band nanocrystalline phosphors (CsPbBr_3 and CdSe/CdZnS), which simultaneously satisfy the following criteria: the maximum of the emission spectrum corresponds to the peak of human vision sensitivity at night (505 nm), color coordinates in the CIE 1931 standard are close to the point [0.33; 0.33], the correlated color temperature $\text{CCT} \approx 6000$ K with the possibility of moving to warmer light with $\text{CCT} \approx 4500$ K, and the full range of possible colors (gamut) exceeds the norms of the HDTV standard, approaching to the UHDTV standard. It is noted that for serious progress in the development of lighting sources adapted to human night and twilight vision, it is necessary to develop metrological standards and corrected units of brightness and luminous intensity while refusing to use the color rendering index for night and twilight lighting.

Keywords: phosphor, human twilight vision, light source, nanocrystal.

Введение. В настоящее время доминирующими твердотельными источниками освещения являются эпитаксиальные InGaN-светодиоды с максимумом в области 450—470 нм, дополненные люминофором до получения белого света [1]. Наиболее распространенный люминофор на основе микрокристаллов с ионами Ce^{3+} обеспечивает широкую полосу люминесценции в зелено-желтой области спектра и позволяет формировать спектры излучения с различной коррелированной цветовой температурой (correlated color temperature, CCT) в зависимости от соотношения интенсивностей светодиода и люминофора от “холодного” ($\text{CCT} > 4000$ К) до “теплого” свечения ($\text{CCT} = 3000$ К и ниже). Подоб-

PHOSPHOR BASED ON CsPbBr_3 and CdSe/CdZnS NANOCRYSTALS ADAPTED TO HUMAN TWILIGHT VISION

О. И. Патинко*, А. А. Романенко, В. В. Крюков, Л. Л. Троцюк, О. С. Кулакович, С. В. Гапоненко
(B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: ol.patsinko@ifanbel.bas-net.by)

ный спектр обеспечивается также кристаллическими люминофорами с ионами Eu^{2+} . В этом простом подходе имеются два недостатка.

Первый недостаток обусловлен недостаточным уровнем длинноволнового излучения красного диапазона, что не позволяет обеспечить полноценный набор всех цветов (гамут) в высококачественных дисплеях и телевизорах. Это связано с тем, что полноценная цветопередача требует приближения спектра источника освещения к солнечному спектру. Для устранения этого недостатка активно исследуется возможность смещения спектра люминофоров на основе Ce^{3+} и Eu^{2+} вариацией состава кристаллической матрицы [2], однако незначительный интервал возможных изменений не позволяет перейти от исследований к промышленному применению в рамках этого подхода. Поэтому актуален поиск узкополосного красного люминофора в дополнение к широкополосным люминофорам на основе Ce^{3+} [3]. Эту функцию могут выполнять микрокристаллические люминофоры, содержащие ионы Mn^{2+} или Eu^{3+} [4]. В то же время активно развивается подход, при котором стандартный широкополосный люминофор на основе Ce^{3+} дополняется узкополосным люминофором на основе полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек) CdSe диаметром 5—7 нм (обычно используются структуры ядро-оболочка), рассматривается возможность использовать два или три узкополосных люминофора на основе полупроводниковых нанокристаллов или вообще отказаться от широкополосного люминофора на основе редкоземельных ионов [5, 6]. В последние годы активно исследуется применение перовскитных нанокристаллов в составе люминофоров для твердотельных систем освещения и высококачественных дисплеев [7—10]. Их преимущество по сравнению с нанокристаллами соединений II—VI состоит в пониженной зависимости квантового выхода фотolumинесценции (ФЛ) от поверхностных дефектов и возможности изменять спектр испускания вариацией состава, а не размера.

Второй недостаток существующих источников света на основе синих светодиодов и люминофора на основе церия связан с особенностями ночного и сумеречного зрения человека. Как известно, дневное зрение обеспечивает восприятие и различение цвета оптического излучения с помощью трех типов колбочек с максимумами чувствительности в синей, зеленой и красной областях спектра с совокупным спектром чувствительности с максимумом около 555 нм, близким к солнечному спектру. В ночное время зрение человека обеспечивается палочками одного типа, что не позволяет при низком уровне освещенности вообще различать цвета. Кроме того, спектр чувствительности ночного зрения смещен в область коротких длин волн и имеет максимум при 505 нм. Однако стандартная комбинация эпитаксиальный светодиод 460 нм+люминофор на основе Ce неизбежно дает провал в области максимума чувствительности ночного зрения. Согласно рекомендации Международной комиссии по освещению [11], целесообразен корректный учет сумеречного зрения человека как промежуточного между ночным и дневным зрением со спектром чувствительности, который при понижении освещенности плавно смещается в коротковолновую сторону на ~50 нм.

В настоящей работе описан люминофор на основе нанокристаллов перовскитов CsPbBr_3 и селенида кадмия, которые совместно с эпитаксиальными синими светодиодами позволяют получить белый свет с различными значениями CCT со спектром, не имеющим провала в области максимума ночного и сумеречного зрения. Такая постановка задачи полностью соответствует концепции биоадаптированного освещения [12], а предлагаемый подход к ее решению находится в рамках концепции коллоиднойnanoфотоники и оптоэлектроники [13].

Методика синтеза и измерений. Для получения перовскитных нанокристаллов с максимумом спектра ФЛ около 500 нм выбраны нанокристаллы CsPbBr_3 [14]. Синтез проводили по методике горячей инжекции [15] в инертной атмосфере. На первой стадии синтезировали олеат цезия. К 61.1 мг карбоната цезия Cs_2CO_3 добавляли 3 мл 1-октадецена и 188 мкл олеиновой кислоты. Смесь вакуумировали 15 мин, нагревая до 120 °C. Затем температуру повышали до 150 °C и продолжали нагрев смеси в атмосфере аргона до полного растворения кристаллов карбоната цезия. Следующим этапом синтезировали непосредственно нанокристаллы CsPbBr_3 . В трехгорлую 50-мл колбу помещали навеску бромида свинца PbBr_2 138.0 мг, 10 мл 1-октадецена, 1 мл олеиламина и 1 мл олеиновой кислоты. Полученную смесь вакуумировали в течение 30 мин при перемешивании и нагреве до 120 °C. Нагрев продолжали в атмосфере аргона до полного растворения бромида свинца. Далее температуру смеси повышали до 162 °C и быстро впрыскивали в нее 0.8 мл раствора олеата цезия в 1-октадецене, предварительно нагретого до 100 °C. Через 5 с перемешивания смесь быстро охлаждали на ледяной бане до 24 °C. Для отделения нанокристаллов от непрореагировавших прекурсоров и избытка лигантов 5 мл свежеполученного раствора перовскитов в 1-октадецене смешивали с 5 мл ацетонитрила и центрифугировали в течение 15 мин на 5000 об/мин. Осадок редиспергировали в толуоле и центри-

фугировали еще 15 мин на 5000 об/мин. Надосадочный раствор, содержащий коллоидные нанокристаллы первовскита, собирали. Нанокристаллы CsPbBr₃ в растворе имели следующие характеристики: длина волны максимума ФЛ $\lambda_{\max} = 506.3$ нм, полуширина FWHM = 20.0 нм, молярный коэффициент экстинкции $\varepsilon = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, квантовый выход ФЛ $\Phi = 59\%$. Для получения белого света с помощью коммерческих синих светодиодов (максимум электролюминесценции на 460 нм) использованы квантовые точки CdSe/CdZnS со структурой ядро-оболочка с характеристиками: $\lambda_{\max} = 621$ нм, FWHM = 29 нм, $\Phi = 60\%$, $\varepsilon = 5.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Люминесцентные характеристики измерялись с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Scientific). Координаты цветности рассчитывались с помощью программ FluorEssense версии 3.8 (Horiba Scientific) и приложения Chromaticity Diagram версии 1.52 в программе OriginPro версии 9.8 (OriginLab Corporation, США). CCT рассчитывалась по программе ColorCalculator версии 7.77 (Osram Sylvania, США) [16] и по формуле McCamy [17, 18]: CCT = $-449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33$, где $n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858)$; x, y — координаты цветности. Среднее время жизни определялось на основе аппроксимации кинетики затухания ФЛ мультиэкспонентой: $\tau_{ave} = \sum a_i \tau_i^2 (\sum a_i \tau_i)^{-1}$, где τ_i и a_i — время и весовой множитель i -й компоненты. Относительная амплитуда f_i каждой из компонент рассчитывалась по формуле $f_i = a_i \tau_i / (\sum a_i \tau_i)^{-1} \cdot 100\%$.

Результаты и их обсуждение. Хроматические характеристики исходных компонентов и их смесей. В экспериментах ставилась цель получить спектр испускания с максимумом на $\lambda \approx 505$ нм (пик чувствительности ночного зрения человека), который одновременно воспринимался как белый свет с различным значением CCT (“холодный” и “теплый” белый свет). Для этого использовалась ФЛ нанокристаллов CsPbBr₃ и CdSe/CdZnS, возбуждаемая излучением синего светодиода (пик на 465 нм). В связи с тем что определение силы света (и соответствующей одной из семи основных единиц системы СИ — канделя), производной от нее величины яркости источника света (в системе СИ измеряется в люменах) основаны на спектральной чувствительности глаза человека в дневное время и привязаны к длине волны света 555 нм, спектральное распределение интенсивности источника освещения, предназначенного для использования в ночное время, не корректно оценивать в люменах или канделях. При использовании этих единиц измерения в условиях ночного зрения возникает погрешность, как минимум в два раза занижающая субъективно воспринимаемую яркость. В связи с этим нами поставлена задача получить результирующий спектр излучения с максимумом вблизи 505 нм и спектр с координатами около [0.33; 0.33] на диаграмме цветности CIE 1931, а затем показать возможность вариации значения CCT при изменении соотношения смеси нанокристаллов (CsPbBr₃ и CdSe/CdZnS) и интенсивности излучения коммерческого синего светодиода. Для этого использованы закономерности формирования цветов в соответствии с диаграммой CIE 1931 (рис. 1).

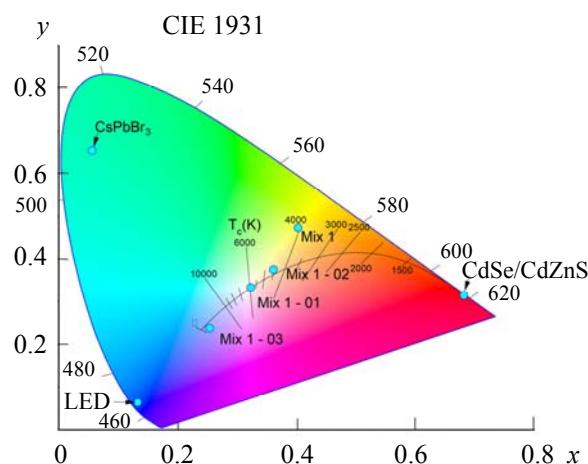


Рис. 1. Диаграмма цветности CIE 1931, планковский локус (сплошная черная линия), координаты исходных источников и смесей: LED — синий коммерческий светодиод, CsPbBr₃ — первовскитные нанокристаллы, CdSe/CdZnS — квантовые точки ядро-оболочки; Mix 1 — ФЛ смеси CsPbBr₃+CdSe/CdZnS; Mix 1-01, 1-02, 1-03 — результирующие спектры комбинации LED+Mix 1

На начальном этапе готовили раствор, содержащий смесь нанокристаллов CsPbBr_3 и CdSe/CdZnS в пропорции, позволяющей получить излучение желтого цвета с координатами примерно [0.4; 0.5], что показано точкой Mix 1. Отметим, что при смешивании двух цветов результирующий цвет характеризуется точкой на прямой, которая соединяет точки отдельных компонентов, причем точное положение результирующего цвета задается весовыми коэффициентами компонентов, т. е. относительной концентрацией первовскитных и селено-кадмиевых нанокристаллов. Затем по такой же схеме к полученному желтому цвету физически подмешивали излучение синего светодиода (точка LED) (рис. 1) до получения белого света. Одновременно излучение синего светодиода возбуждало люминесценцию CsPbBr_3 и CdSe/CdZnS . С учетом того что излучение ФЛ CsPbBr_3 интенсивно поглощается квантовыми точками CdSe/CdZnS , возможно частичное перепоглощение ими люминесценции CsPbBr_3 , что должно учитываться при проектировании источников освещения с одновременным использованием этих двух люминофоров. Экспериментально перепоглощение может привести к изменению кинетики ФЛ одного или обоих люминофоров в смеси без негативного влияния на потребительские характеристики источников света с их использованием. В качестве примеров показаны три точки для результирующих смесей Mix 1-01, 1-02, 1-03. Смесь Mix 1-01 характеризуется температурой CCT = 5947 К и координатами [0.323; 0.333] и предельно близка по этим параметрам к идеальному белому цвету, соответствующему равной “засветке” трех типов колбочек в глазу человека, обеспечивающих дневное зрение. Переход от смеси Mix 1-01 к 1-02 демонстрирует возможность перемещения по планковскому локусу (сплошная черная линия, соответствует цветам нагретого абсолютно черного тела, спектр которого описывается функцией Планка). В этом случае перемещение от идеального белого в сторону желтого цвета субъективно воспринимается как переход от “холодного” света к “теплому”. Смесь Mix 1-03 заметно отклоняется по своим свойствам от требуемых характеристик белого света, хотя и находится на планковской линии. Значение CCT для нее весьма высоко и не может быть определено приближенными методами, рассматриваемыми в настоящей работе. Характеристики смесей представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Хроматические характеристики исходных компонентов и их смесей

Образец	Цветовые координаты CIE 1931 [x; y]	CCT, K (McCamy)	CCT, K (ColorCalculator)
CsPbBr_3	[0.056; 0.655]		
CdSe/CdZnS	[0.682; 0.315]		
LED	[0.133; 0.064]		
Mix 1	[0.403; 0.473]		
Mix 1-01	[0.323; 0.333]	5947	5947
Mix 1-02	[0.361; 0.376]	4551	4552
Mix 1-03	[0.254; 0.238]	—	—

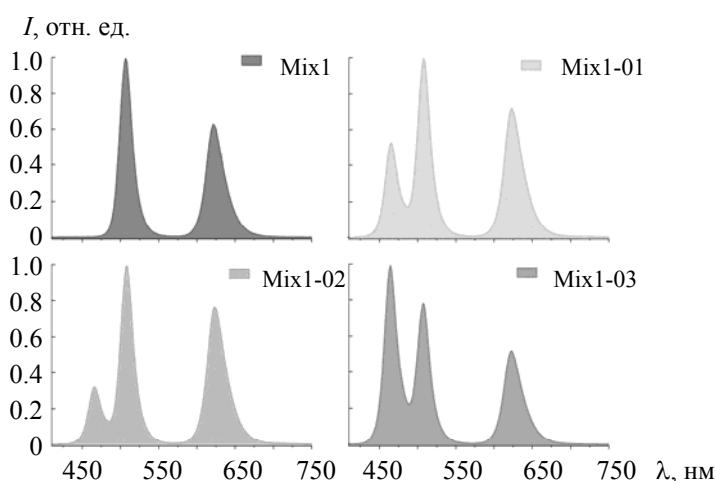


Рис. 2. Спектры излучения ФЛ смеси люминофоров при возбуждении источником с $\lambda = 400$ нм (Mix 1), а также спектры сочетаний люминофоров с синим светодиодом (Mix 1-01, 1-02, 1-03)

Треугольник, ограниченный точками CsPbBr₃-CdSe/CdZnS-LED на диаграмме цветности, содержит внутри все множество цветов, достижимых при смешивании выбранных компонентов, и это множество (гамут) шире существующего стандарта для телевидения высокого разрешения (HDTV) [19] и приближается к рекомендациям Международного телекоммуникационного союза для разработки телевизоров сверхвысокого разрешения (Ultra-HDTV) [20]. Отмеченное свойство указывает на перспективность выбранного сочетания люминофоров не только для ночного освещения, но и для подсветки телевизионных и мониторных экранов.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции исходных компонентов и их смесей, для которых хроматические координаты указаны на рис. 1. Как отмечалось, особенностью исследуемых многокомпонентных источников белого света является доминирование полосы с максимумом при 506 нм, что выгодно отличает их от стандартных коммерческих белых светодиодных источников, адаптированных к дневному зрению. В то же время узость спектров излучения выбранных компонентов (по сравнению со стандартным Ce³⁺-люминофором) оставляет возможность дальнейшей подстройки как цветовой температуры, так и индекса цветопередачи (color rendering index, CRI) с помощью, например, нанокристаллов CdSe меньшего размера [1, 5].

Кинетические характеристики ФЛ нанокристаллов и их смесей. Кинетики затухания ФЛ исходных люминофоров и их смеси Mix 1-01 представлены на рис. 3, характеристики затухания интенсивности их ФЛ — в табл. 2. В соответствии с данными [1] кинетики неэкспоненциальны, причем среднее время затухания для перовскитных нанокристаллов (6.1 нс) значительно меньше, чем для квантовых точек CdSe/CdZnS (20.0 нс). При смешивании двух люминофоров кинетика перовскитных нанокристаллов не изменяется, а в кинетике квантовых точек CdSe/CdZnS наблюдается замедление затухания ФЛ (среднее время затухания увеличивается на 10 %), которое предположительно обусловлено сочетанием прямого возбуждения люминесценции квантовых точек импульсным излучением светодиода и непрямого возбуждения со стороны перовскитных нанокристаллов, излучение которых эффективно поглощается квантовыми точками.

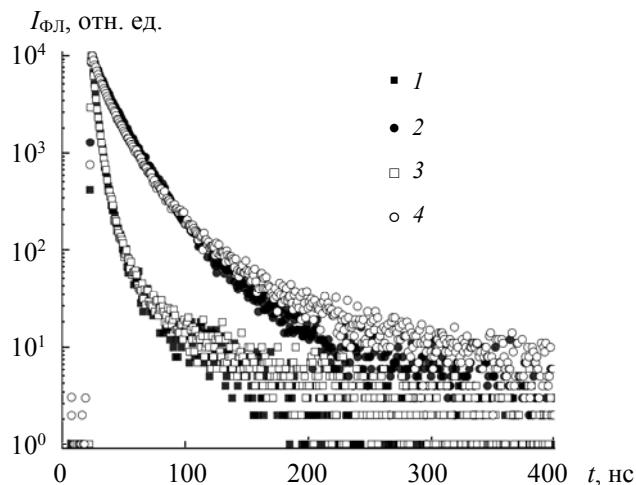


Рис. 3. Кинетики затухания ФЛ исходных компонентов и их смеси при возбуждении импульсным излучением светодиода с максимумом на $\lambda = 405$ нм: 1 — CsPbBr₃, только перовскиты, $\lambda_{\text{пер}} = 506$ нм; 2 — CdSe/CdZnS, только квантовые точки, $\lambda_{\text{пер}} = 622$ нм; 3 и 4 — Mix 1, $\lambda_{\text{пер}} = 506$ и 622 нм

Таблица 2. Кинетические характеристики люминофоров и их смеси

CsPbBr ₃ , 506 нм			CdSe/CdZnS, 622 нм			Mix 1, 506 нм			Mix 1, 622 нм		
τ_i , нс	a_i	f_i , %	τ_i , нс	a_i	f_i , %	τ_i , нс	a_i	f_i , %	τ_i , нс	a_i	f_i , %
1.8	0.088	35	3.2	0.023	5	1.65	0.082	30	4.10	0.039	11
5,5	0.046	57	17.1	0.075	83	5.29	0.052	62	17.61	0.062	77
29.9	0.001	8	45.6	0.041	13	35.30	0.007	8	67.81	0.003	12
τ_{ave}		6.1	τ_{ave}		20.0	τ_{ave}		6.1	τ_{ave}		22.2
χ^2		1.05	χ^2		1.16	χ^2		1.13	χ^2		1.28

Заключение. Предложен и реализован подход к созданию на основе коммерческих синих светодиодов источников света с максимумом спектра излучения в области пиковой чувствительности человека в ночное время и одновременно удовлетворяющий критериям белого света, включая возможность реализации “холодного” и “теплого” света. Подход основан на применении нанокристаллов CsPbBr₃ и CdSe/CdZnS, позволяющих достаточно гибко варьировать хроматические параметры всего устройства в целом. Дальнейшие исследования в рамках предложенного подхода будут направлены на получение конденсированных люминесцирующих структур в виде пленок для работы в режиме удаленного люминофора либо супензий, наносимых непосредственно на светодиодные чипы, анализ стабильности и надежности таких светоизлучающих устройств, снижение содержания свинца за счет применения плазмонного усиления фотолюминесценции перовскитов [21]. Прогресс в разработке практических источников света, адаптированных к ночному и сумеречному зрению человека, в значительной степени сдерживается отсутствием не люминофоров, а нормативной базы и адекватной системы единиц силы света и яркости, учитывающих различие ночного и дневного зрения.

Авторы признательны С. В. Никоненко за плодотворное обсуждение и полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф23КИ-010 с Национальным фондом естественных наук Китая).

- [1] **S. V. Gaponenko, H. V. Demir.** Applied Nanophotonics, Cambridge University Press, Cambridge UK (2018) 229—265
- [2] **G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin.** Chem. Soc. Rev., **44** (2015) 8688—8713
- [3] **C. C. Lin, A. Meijerink, R. S. Liu.** J. Phys. Chem. Lett., **7** (2016) 495—503
- [4] **J. Li, J. Yan, D. Wen, W. U. Khan, J. Shi, M. Wu, Q. Su, P. A. Tanner.** J. Mater. Chem. C, **4** (2016) 8611—8623
- [5] **T. Erdem, H. V. Demir.** Nanophotonics, **5**, N 1 (2016) 74—95
- [6] **Y. E. Panfil, M. Oded, U. Banin.** Angew. Chem. Int. Ed., **57**, N 16 (2018) 4274—4295
- [7] **M. Bidikoudi, E. Fresta, R. D. Costa.** Chem. Commun., **54**, N 59 (2018) 8150—8169
- [8] **Z. He, C. Zhang, Y. Dong, S. T. Wu.** Crystals, **9**, N 2 (2019) 59
- [9] **T. Guner, M. M. Demir.** Phys. Status Solidi (a), **215**, N 13 (2018) 1800120
- [10] **F. Yan, S. T. Tan, X. Li, H. V. Demir.** Small, **15**, N 47 (2019) 1902079
- [11] http://files.cie.co.at/841_CIE_TN_004-2016.pdf, время доступа 04.10.2022
- [12] <https://cie-group.com/how-to-av/videos-and-blogs/bio-adaptive-lighting>, время доступа 04.10.2022
- [13] **S. V. Gaponenko, H. V. Demir, C. Seassal, U. Woggon.** Opt. Express, **24**, N 2 (2016) A430—A433
- [14] **Л. Л. Троцюк, Е. С. Тон, В. И. Цвирко, Л. Н. Сурвило, С. И. Лишик, О. С. Кулакович, А. А. Романенко, В. В. Крюков, Ю. В. Трофимов, С. В. Гапоненко.** Журн. прикл. спектр., **89**, № 5 (2022) 662—667 [**L. L. Trotsiuk, E. S. Ton, V. I. Tsvirka, L. N. Survilo, S. I. Lishik, O. S. Kulakovitch, A. A. Ramanenka, V. V. Krukov, Yu. V. Trofimov, S. V. Gaponenko.** J. Appl. Spectr., **89** (2022) 869—873]
- [15] **L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko.** Nano Lett., **15**, N 6 (2015) 3692—3696
- [16] <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp>, время доступа 18.10.2022
- [17] **C. S. McCamy.** Color Res. Appl., **17**, N 2 (1992) 142—144 and erratum, Color Res. Appl., **18** (1993) 150
- [18] **J.-S. B. Valencia, F.-E. L. Giraldo, J.-F. V. Bonilla.** Calibration Method for Correlated Color Temperature (CCT) Measurement Using RGB Color Sensors, Symposium of Signals, Images and Artificial Vision (STSIVA), 11–13 September 2013, Bogota, Colombia, Proc. IEEE (2013) 1—6
- [19] ITU-R, Recommendation BT.709-6, Parameter Values for the HDTV Standards for Production and International Programme Exchange, International Telecommunication Union, Geneva, June 2015 (2015)
- [20] Recommendation ITU-R BT.2020-1 Parameter Values for Ultra-high Definition Television Systems for Production and International Programme Exchange, International Telecommunication Union, Geneva, June 2014 (2014)
- [21] **S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov.** Proc. IEEE, **108**, N 5 (2020) 704—720