

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Кафедра загальної фізики

УДК 535.333

## **МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

на тему:

**«Люмінесценція полістирольних композитів з  
вкрапленими наночастинками CsPbCl<sub>3</sub>»**

Виконав студент групи ФзФм-62

Спеціальності 104

Фізика та астрономія

Джуфер І.Р.

Науковий керівник:

професор Демків Т. М.

Рецензент:

доц. Гамерник Р.

м. Львів – 2022 р.

## АНОТАЦІЯ

Отримано наночастинки  $\text{CsPbCl}_3$  методом хімічного осадження за кімнатної температури. Досліджено люмінесценцію наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  та спектрально-кінетичні характеристики композитів на основі полістирольної плівки без та з активаторами люмінесценції *p*-терфеніл та POPOP. Проаналізовано канали передачі енергії від полістирольної матриці до наночастинок. Показано, що часи загасання люмінесценції полістирольної плівки із вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  залежно від умов збудження визначаються параметрами полістирольної матриці та наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ .

*Ключові слова:* люмінесценція, спектрально-кінетичні властивості, наночастинка, активатор, полістирольний нанокompозит.

## Abstract

$\text{CsPbCl}_3$  nanoparticles were obtained by chemical precipitation at room temperature.  $\text{CsPbCl}_3$  nanoparticles luminescence and the spectral-kinetic characteristics of them composites based on polystyrene film without and with *p*-terphenyl and POPOP luminescence activators were studied. Energy transmission channels from polystyrene matrix to neorganic nanoparticles are analyzed. It is shown, that the luminescence decay times of polystyrene composites with embedded  $\text{CsPbCl}_3$  nanoparticles, depending on the excitation conditions, are determined by the parameters of the polystyrene matrix and  $\text{CsPbCl}_3$  nanoparticles.

*Key words:* luminescence, spectral-kinetic properties, nanoparticles, activator, polystyrene nanocomposite.

## ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК ТА (В) ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ	5
<b>1.1 Механізми взаємодії високоенергетичного випромінювання з сцинтиляційними матеріалами.</b>	<b>5</b>
1.1.1 Взаємодія з органічними сцинтиляторами.	5
1.1.2 Взаємодія з металоорганічними сцинтиляторами	8
1.1.3 Взаємодія з наночастинками	12
<b>1.2. Люмінесценція полістиролу</b>	<b>20</b>
<b>1.3 Люмінесценція CsPbCl<sub>3</sub></b>	<b>22</b>
1.3.1. Люмінесценція наночастинок перовськітів	22
1.3.2. Оптичні властивості нанокompозитів CsPbX <sub>3</sub>	24
1.3.3. Люмінесценція монокристалічного CsPbCl <sub>3</sub>	26
1.3.4 Застосування нанокompозитів CsPbX <sub>3</sub>	32
РОЗДІЛ 2. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ	36
<b>2.1. Методика вимірювань люмінесценції при імпульсному рентгенівському та оптичному збудженні</b>	<b>36</b>
<b>2.2. Методика отримання наночастинок CsPbCl<sub>3</sub> та полістирольних композитів на їх основі.</b>	<b>37</b>
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	39
<b>3.1 Люмінесценція монокристалів CsPbCl<sub>3</sub>.</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Люмінесценція наночастинок CsPbCl<sub>3</sub>.</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Люмінесценція наночастинок CsPbCl<sub>3</sub> та полістирольних композитів на їх основі.</b>	<b>41</b>
ВИСНОВКИ	46
ЛІТЕРАТУРА	47

## Вступ

Дослідження в останні десятиліття наповнені неорганічними мікрокристалами та наночастинками полістирольних сцинтиляторів продиктоване необхідністю радіаційного контролю за значними територіями і супутніми задачами. Полістирольний сцинтилятор дешевий, технологічний, і під впливом X-випромінювання володіє люмінесценцією з високим світловиходом ( $\sim 10000$  фотон/MeV) та коротким часом загасання ( $\sim 3$  нс). Крім того він є технологічним – з нього легко виготовляти сцинтилятори малих та великих розмірів довільної форми, вартість яких значно менша ніж неорганічних сцинтиляторів. Тим не менше, пластмасові люмінесцентні матеріали показують низьку ефективність по відношенню до реєстрації гамма-квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання, яка пов'язана з його малим ефективним атомним номером  $Z_{\text{eff}}$ . Останнє і є причиною їх наповнення матеріалами, які володіють значним  $Z_{\text{eff}}$ . Поліпшення властивостей полімерних сцинтиляторів отримують рахунок збагачення полімерної матриці наночастинками сполук важких металів, необхідних для підвищення поглинальної здатності щодо високоенергетичних квантів та нейтронів [1,2]. Успішне розв'язання цієї задачі можливе шляхом розробки методів компактування наночастинок у полімерній матриці, які б забезпечували високі оптичну прозорість виробу, світловихід та швидкодію

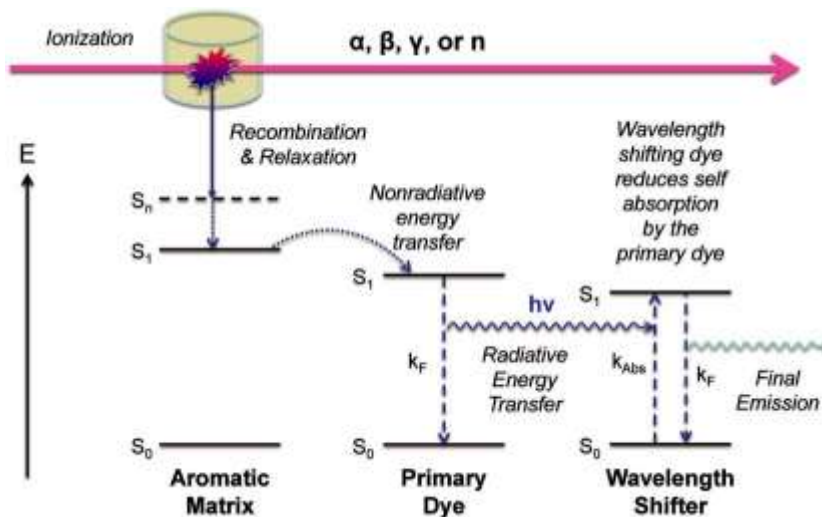
Ці дослідження проводились з прицілом на передачу поглинутої енергії неорганічними наночастинками до полістирольної матриці. Однак було показано, що можлива зворотна передача енергії від полістирольної матриці до вкраплених наночастинок, що відкриває нові перспективи по створенню надшвидкодійних (пікосекундного діапазону) полімерних композитів. Тому дослідження полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbBr}_3$ , де потенційно можлива така передача енергії, є, безумовно, актуальною та важливою задачею.

## РОЗДІЛ 1. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК ТА (В) ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

### 1.1 Механізми взаємодії високоенергетичного випромінювання з сцинтиляційними матеріалами.

#### 1.1.1 Взаємодія з органічними сцинтиляторами.

Загальна функція сцинтилюючого матеріалу полягає в перетворенні частини енергії падаючої частинки, яка осідає трек падаючих частинок до фотонів низької енергії, як правило, в від ультрафіолетового до видимого діапазону довжин хвиль, який можна виявити за допомогою високочутливого фотодетектора, такого як фотопомножувач. На рис.1.1 зображено схему



сцинтиляційного процесу.

Малюнок 1.1. Фотофізичні процеси сцинтиляції органічних матеріалів [3].

У типових сумішах органічних сцинтиляторів, таких як рідини або пластики, спряжена ароматична матриця сама по собі не володіє хорошими емісійними властивостями. Високофлуоресцентні барвники відповідальні за спостережувані випромінювання. Якщо концентрація цих барвників низька, то можна знехтувати будь-яким прямим збудженням цих барвників іонізуючою частинкою. Іонізація і наступна релаксація збуджених станів відбувається у матриці. Коли енергетичні рівні первинного флуоресцентного барвника відповідним чином підібрані до матриці, існує можливість швидкої

безрадіаційної передачі енергії від матриці до основного барвника. Для забезпечення повної та ефективної передачі енергії збудження вводять зазвичай 1–5 ваг.% одак для більшості люмінесцентних домішок така концентрація призводить до значної втрати випромінюваних фотонів композиту через самопоглинання. Щоб зменшити ці втрати, використовують вторинне зміщення довжини хвилі доданого барвника із значно меншим вмістом завантаження (0,005–0,5% мас.), єдиною функцією якого є поглинання фотонів, що випромінювалися першим барвником і повторно випромінювали їх на більших довжинах хвиль, ніж це могло поглинутися основним барвником, максимізуючи кількість фотонів, що випромінюються матеріалом.

Рис. 1.2 ілюструє різну енергію передачі та емісії для органічних сцинтиляторів. Проходження частинки високої енергії через сцинтиляційний матеріал призведе до утворення іонізованих матричних молекул, які в рекомбінують з розсіяними електронами

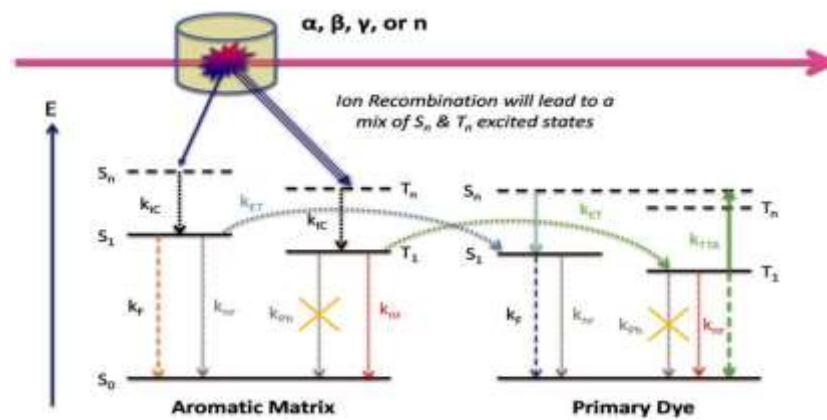
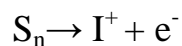
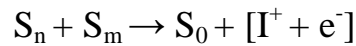


Рисунок 1.2. Зображення рівнів енергії та процесів, відповідальних за передачу енергії та випромінювання фотонів в органічних сцинтиляторах у стандартних органічних системах без ефективних фосфоресцентних компонентів [4].

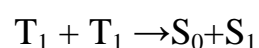
І утворюють збуджені стани. При спіновій статистиці 25% збуджених станів, які утворюються в результаті рекомбінації іонів, будуть синглетними (S<sub>n</sub>), а решта 75% будуть триплетними (T<sub>n</sub>). Також можливо, що проходження частинки високої енергії призведе до прямого збудження з основного стану в стани S<sub>n</sub>, процес, який не призведе до утворення станів T<sub>n</sub>. Крім того, через

високу щільність збуджених станів уздовж треку частинок може відбуватися бімолекулярна реакція вищих збуджених станів у процесі, відомому як іонізаційне гасіння. Іонізаційне гасіння є дуже швидким процесом, який буде конкурувати з внутрішньою конверсією за релаксацію станів  $S_n$  і  $T_n$  до їх нижчих рівнів першого збудженого стану,  $S_1$  і  $T_1$  відповідно. Важливі процеси для іонізаційного гасіння повинні включати



Величина іонізаційного гасіння буде залежати від густини іонізації, яка буде залежати від питомої втрати енергії  $dE/dx$  частинки високої енергії. Стани  $T_n$ , утворені в результаті рекомбінації іонів, будуть менш сприйнятливі до іонізаційного гасіння через більш повільну природу процесу рекомбінації. Різні фактори поєднуюватимуться в результаті того, що кінцеві заселеності станів  $S_1$  і  $T_1$  в матриці визначатимуться за  $dE/dx$  частинки.

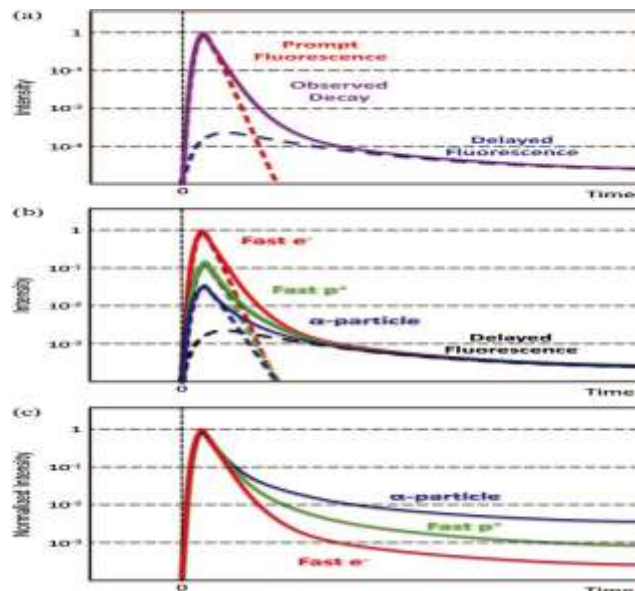
За відсутності основного барвника релаксація станів  $S_1$  відбувалася б або радіаційно, або безрадіаційно. Для станів  $T_1$  радіаційна релаксація є спин-забороненим переходом, і за звичайних умов збудження, які закінчуються в стані  $T_1$ , розслабляються переважно безвипромінювальними шляхами. Однак за наявності відповідного основного барвника швидка передача енергії може конкурувати з радіаційною та нерадіаційною релаксацією, щоб заповнити стани  $S_1$  і  $T_1$  основного барвника. Первинні барвники зазвичай вибираються так, щоб квантові виходи флуоресценції ( $\Phi_F$ ) були близькі до одиниці, що призводить до високої ймовірності випромінювання для будь-якого стану  $S_1$ , перенесеного на основний барвник. Хоча більшість перенесених станів  $T_1$  також релаксують безвипромінювально, через високу густину станів  $T_1$  вздовж високоенергетичного треку частинок бімолекулярна анігіляція станів  $T_1$  стає процесом, який здатний створювати додаткові стани  $S_1$  разом із загальним процесом.



Генерація загального синглетного стану ( $S_0 + S_1$ ) із комбінації двох станів  $T_1$  відбуватиметься лише в  $1/9$  часу, а інші можливі комбінації призведуть до гасіння триплетних станів [5].

### 1.1.2 Взаємодія з металоорганічними сцинтиляторами

Світловий вихід, отриманий від пластикових сцинтиляторів із використанням стандартних органічних флюорів, які люмінесцюють лише від синглетного збудження на рівні  $10\text{--}15$  фотонів  $\text{keV}^{-1}$ . Використання флуоресцентного флуоресцентного комплексу іридію в об'ємних сцинтиляторах може збільшити вихід світла через спін-орбітальний зв'язок враховуючи люмінесценцію як від синглетних, так і від триплетних екситонів



(рис.1.3).

Рис. 1.3. а) швидка та повільна складові сцинтиляційного загасання, б) зміни профілю розпаду з зміною  $dE/dx$ , с) зміна профілю при нормалізації до пікової інтенсивності [6].

Зусилля розробити органічні сцинтилятори, здатні виконувати гамма-спектроскопію за допомогою завантаження металоорганічними розчиненими речовинами з високим вмістом  $Z$ , використовували фенілзаміщені метали, такі як олово, свинець і вісмут, а також неароматичні комплекси, такі як трипівалат вісмуту. Складових з високим  $Z$  зазвичай погіршує вихід світла в пластикових сцинтиляторах, оскільки спін орбітальний зв'язок посилює триплетний



характер генерованих екситонів шляхом іонізуючого випромінювання. Було виявлено, що комплекс фтору іридію здатний пом'якшити погіршення світловіддачі, а з використанням трифенілвісмуту, розчиненого при 19% мас. вісмуту зі спін-орбітальним зв'язком, фтору іридію, іридію(III) біс[(4,6)-діфторфені)-піридинато-N,C2]піколінат (FIrpic), може забезпечити гамма-пік 662 кеВ з енергетичною роздільною здатністю  $R(662 \text{ кеВ}) 7\%$  для сцинтиляторів в масштабі  $\text{см}^3$  і  $10\%$  для зразків  $50 \text{ см}^3$ .

Були отримані вимірювання виходу бета-світла пластмас, активованих стандартними органічними флуоресцентами, що випромінюють синій, а також флуоресцентами спін-орбітального зв'язку, що виявило в 3 рази більший світловий вихід для флуоресцентів комплексу іридію з зеленим випромінюванням (рис. 1.4).

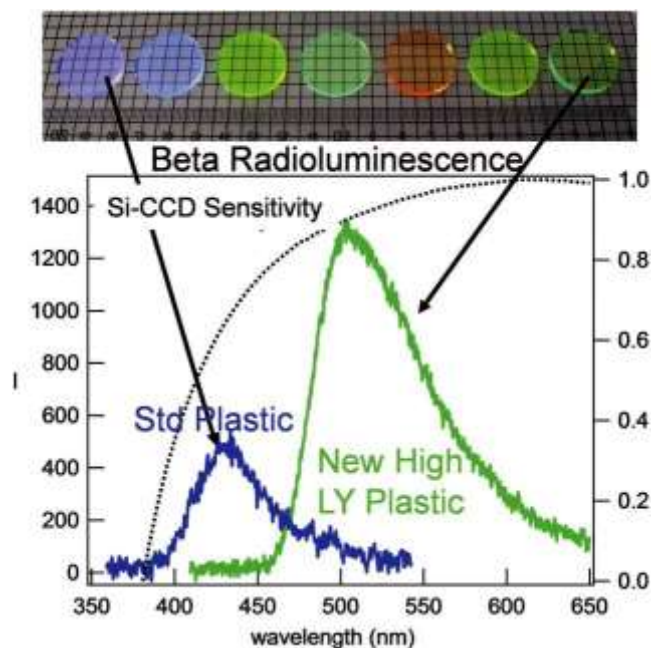
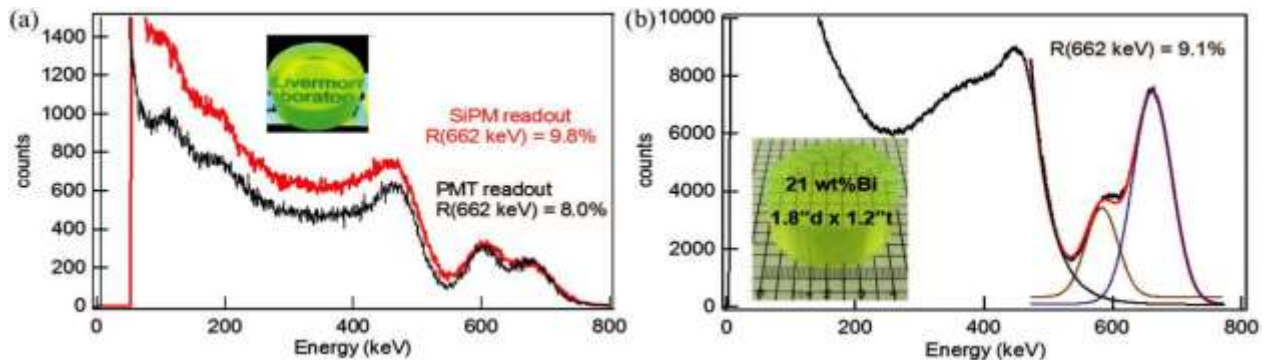


Рисунок 1.4. Радіолюмінесценція двох пластмас: стандартної композиції, яка випромінює синім кольором, і складу Ir-fluor, яка забезпечує більший світловий вихід і зелене випромінювання.

На рис. 1.5 показані результати, отримані з Ві-пластиком з 21% мас. Ві та з використанням FІrрiс. Ця композиція виробляє близько 20 000 фотонів  $\text{MeV}^{-1}$ ,



приблизно в 0,5 раза яскравіше, ніж пластик, активований FІrрiс без вісмуту (рис.1.4), і ,приблизно, в 2 рази яскравіше, ніж стандартні пластикові композиції без вісмуту.

Рисунок 1.5. а) амплітудні спектри Ві-пластику (21 мас.% Ві), активованого фтором комплексу ірідію, джерела Cs-137 з використанням кремнієвого фотопомножувача (SiPM); фотопік при 662 кеВ і пік виходу при 585 кеВ. б) амплітудний спектр висоти імпульсу Cs-137, отриманий з Ві-пластику того ж складу.

Також розробляється рецептура пластикового сцинтилятора на основі полівінілтолуолу (PVT) і стандартних синглетних фторопластів, доповнених металоорганічним вісмутом для гамма-спектроскопії. Стандартний сцинтилятор PVT, що містить 8 мас.% вісмуту (20 мас.% трипівалату вісмуту), отримав енергетичну роздільну здатність  $R(662 \text{ кеВ}) < 15\%$  при розмірі 2 дюйми і у масштабі до 16 дюймів ми отримуємо сильніші фотопіки та  $R(662 \text{ кеВ}) < 22\%$  (рис.1.6,а). Бі-півалатний пластик призначений для використання в радіаційних порталах, які в даний час використовують стандартний пластиковий сцинтилятор і детектують в діапазоні 30–200 кеВ, як показано на малюнку рис.1.6,б.

У підсумку, металоорганічні речовини можуть використовуватися в складах пластикових сцинтиляторів для покращення чутливості до гамма-випромінювання. Високий світловий вихід може бути отриманий за допомогою використання комплексу фтору ірідію для підрахунку та візуалізації.

Додавання вісмуту до складу сцинтилятора різко підвищує швидкість підрахунку для виявлення низькоенергетичних гамм.

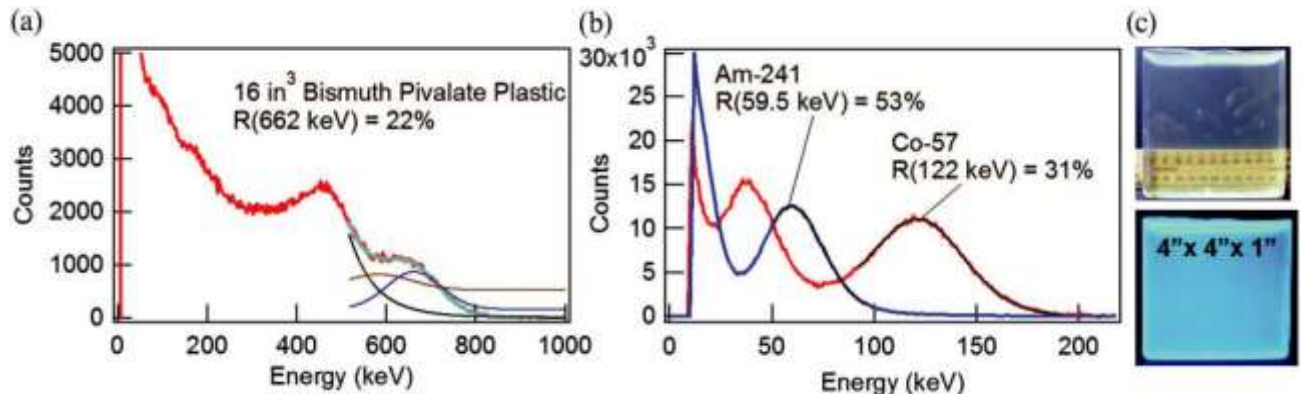


Рисунок 1.6. а) амплітудний спектр пластику Ві-pivalate (8 мас.% Ві) Cs-137. б) джерела Am-241 і Co-57 демонструють сильні фотопіки та корисну енергетичну роздільну здатність; с) Ві-пластик розміром 16 дюймів 3.

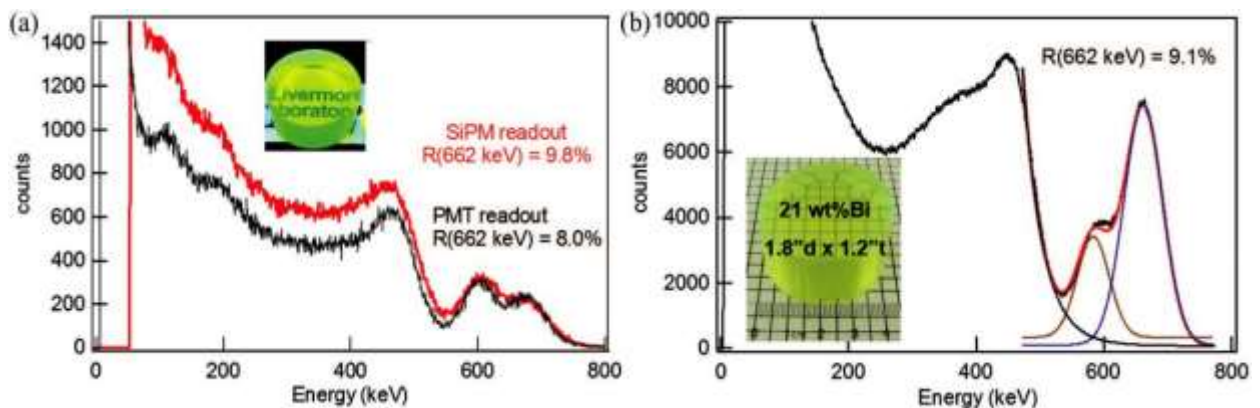


Рисунок 1.7. а) амплітудний спектр пластикового композиту Ві-pivalate (8 мас.% Ві) Cs-137; б) Джерела Am-241 і Co-57 демонструють сильні фотопіки та корисну енергетичну роздільну здатність; с) Ві-пластиковий композит розміром 16 дюймів із джерелом Am-241 [3].

Амплітудний спектр Ві-pivalate (8 мас.% Ві) композиту під дією Cs-137 показує сильний фотопик та помірну енергетичну роздільну здатність (рис 1.7,а). Джерела Am-241 і Co-57 демонструють сильні фотопіки та корисну енергетичну роздільну здатність (рис 1.7,б). Ві-пластиковий композит розміром 16 дюймів (рис 1.7,в) під УФ-збудженням забезпечує в  $\approx 25$  разів більше

відліків у діапазоні 30–200 кеВ із джерелом Am-241, ніж стандартний пластиковий сцинтилятор тієї ж геометрії та часу витримки.

### 1.1.3 Взаємодія з наночастинками

#### **Нанокompозитні сцинтилятори з високою $Z$ з неорганічними наночастинками**

За останні два десятиліття досягнуто успіхів у розробці наноструктурних матеріалів. Досліджено синтез широкого спектру наночастинок з високим вмістом  $Z$ , таких як  $BaF_2$ ,  $HfO_2$ , рідкісноземельні фториди та оксиди та напівпровідникові квантові точки. Ці технологічні досягнення дозволили синтезувати нанокompозитні сцинтилятори з використанням наночастинок з високим вмістом  $Z$  замість органометалічних речовин, враховуючи, що наночастинки, як правило, мають вищу термічну та повітряну стабільність, ніж металоорганічні сполуки. У порівнянні з металоорганічними речовинами з високим вмістом  $Z$ , чий сильний спін-орбітальний зв'язок впливає на сильне синглетне гасіння, наночастинки із забороненою зоною, більшою, ніж полімер матриці, зазвичай не проявляють активних ефектів гасіння. , тим самим зменшуючи потребу в триплетних випромінювачах для відновлення світлового виходу. Щоб використовувати ці властивості в нанокompозитних сцинтиляторах з високим  $Z$ , спочатку потрібно подолати бар'єр виготовлення прозорих об'ємних нанокompозитів, що містять високу навантаженість наночастинок. Пряме змішування наночастинок і полімерів, неефективне для отримання прозорих нанокompозитів, оскільки висока питома площа поверхні та поверхнева енергія наночастинок, роблять наночастинки схильними до агрегації. Отриманий в результаті фазовий поділ всередині нанокompозиту спричиняє сильну втрату прозорості через розсіювання. Для нанокompозитів з невеликим самопоглинанням і малим розміром наночастинок, релеївське розсіювання є домінуючою причиною втрати прозорості.

Це призводить до двох основних стратегій у підвищенні прозорості нанокompозитів: зниження агрегації та узгодження показників заломлення. Для виготовлення прозорих нанокompозитів були розроблені численні стратегії, такі як модифікація поверхні наночастинок, полімеризація розчинів мономерів, що містять наночастинок, та зростання неорганічних наночастинок у полімерній матриці. Однак великий розмір і високе навантаження наночастинок сцинтиляційних нанокompозитів значно збільшують труднощі, пов'язані з їх синтезом, і для здійснення такого синтезу зазвичай необхідні ретельне поєднання кількох стратегій, таких як модифікація поверхні наночастинок з наступною полімеризацією.

### **Нанокompозитні сцинтилятори з нанорозмірними традиційними сцинтиляційними матеріалами**

Перший набір досліджень нанокompозитних сцинтиляторів виник із ідеї використання нанорозмірних традиційних сцинтиляційних матеріалів високого  $Z$ , і випромінюючих компонентів, де полімери служать сполучною речовиною для структурної цілісності та виготовлення моноліту великого розміру. У 2003 році Васильченко і Соловійов повідомили про виготовлення композитних сцинтиляторів із механічно подрібнених частинок діаметром 10 мкм з епоксидним клеєм ВС-600. Однак великий розмір цих наночастинок спричинив серйозні оптичні втрати і низьку продуктивність отриманого нанокompозиту. Щоб зменшити оптичні втрати, дослідники потім синтезували і включили невеликі нанолюмінофори. Серед таких сполук як:  $Y_2SiO_5:Ln$ ,  $LuPO_4:Ln$ ,  $HfO_2:Ln$ , і  $GdO_f:C$ , фториди леговані Се, такі як  $BaF_2$  і  $LaF_3$  відрізнялися схожими показниками заломлення з органічною матрицею, глибоким синім випромінюванням, часом життя фотолюмінесценції близько 30 нс і простотою синтезу. McKigney і інші повідомили про виготовлення нанокompозитних сцинтиляторів із  $LaF_3:Ce$ , диспергованого в олеїновій кислоті, з випромінюванням при 350 нм. Однак агрегація наночастинок призводить до

того, що наноккомпозит стає напівпрозорим лише при товщині всього в кілька мм, що робить цей наноккомпозит непридатним для детекторів великого розміру. Наступна робота Feller і інших продемонстрував широкомасштабний синтез наночастинок  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$  та використання в'язкої олеїнової кислоти як матриці для розміщення наночастинок. Ці наноккомпозити  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ /олеїнова кислота, як повідомляється, містять 20–60% за вагою наночастинок  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$  і все ще дещо прозорі при товщині 1 см. Світловихід цього наноккомпозиту також був вимірний як досить низький, лише близько 1600 фотонів  $\text{MeV}^{-1}$ . Kang et al. і інші у 2011 році повідомили про синтез епоксидного наноккомпозиту, що містить наночастинки  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ , що випромінюють 355 нм, як нанофосфор. Зіставивши показник заломлення між епоксидною смолою і  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ , вони досягли хорошої прозорості близько 40% при 550 нм для наноккомпозиту товщиною 3 мм, що містить приблизно 10 мас.% наночастинок  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ . Проте, сцинтиляційні характеристики гірші за звичайні сцинтилятори. Було показано, що значна частина енергії осідає в пластмасах при обмеженому завантаженні наночастинок. Без належної передачі енергії ця частка енергії не може бути ефективно використана сцинтиляційними нанокристаллами для створення фотонів, що призводить до низького світлового виходу.

### **Наноккомпозитні сцинтилятори на основі невипромінюючих наночастинок з великою шириною забороненої зони**

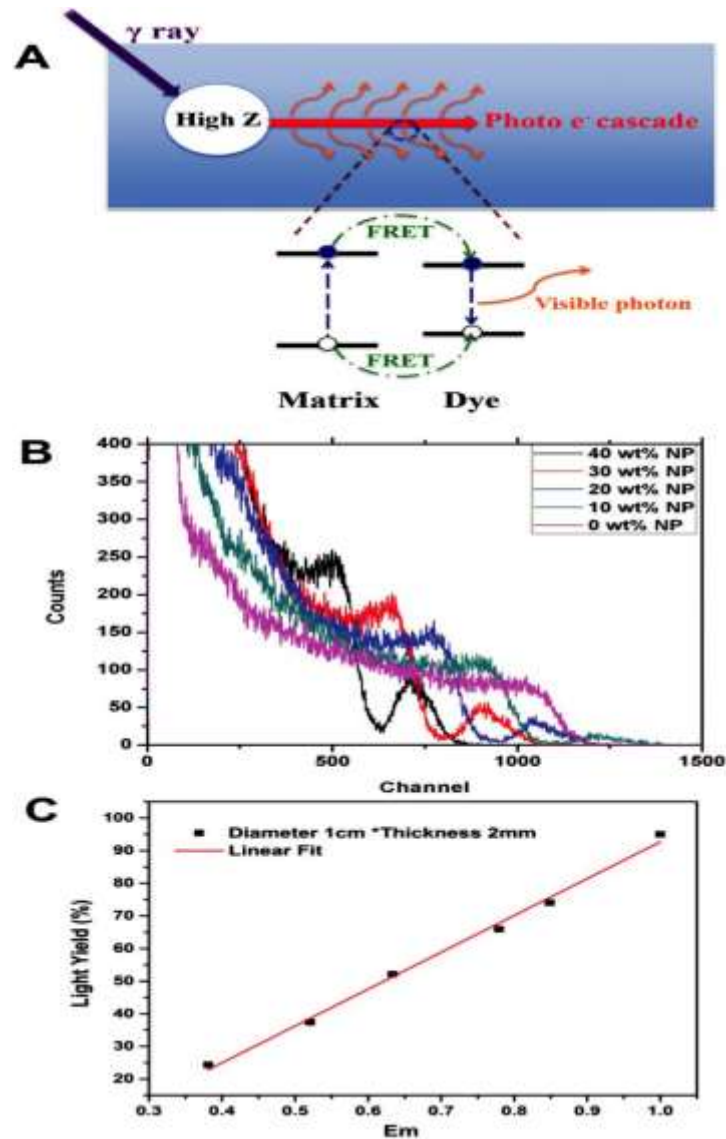
Нанорозмірні сцинтиляційні матеріали часто страждають від тривалого часу загасання випромінювання через властивий їм механізм випромінювання, опосередкований пастками. Щоб використовувати короткий час сцинтиляцій пластмасових сцинтиляторів та використати частину енергії, що відкладається в пластмасах, необхідно включити в цю систему пластикові компоненти. Однією з ключових вимог цієї наноккомпозитної системи є те, що неорганічний наноматеріал не повинен поглинати або гасити випромінювання пластмаси. В результаті всі початкові серії неорганічних наночастинок, які

використовуються для цієї мети, мають великі заборонені зони, наприклад  $> 4,2$  eV, щоб усунути поглинання фотонів та міграцію екситонів з органіки. У цьому випадку неорганічні наночастинки в основному служать для перетворення високої енергії

$\gamma$ -фотонів у фотоелектрони, а процеси генерації екситону та фотонної емісії здійснюються в органіці. На малюнку 8а показано схему сцинтиляційного механізму, задіяного в такій системі. В ідеалі  $\gamma$ -фотон спочатку перетворюється на фотоелектрон за допомогою наночастинки з високим вмістом  $Z$ . Фотоелектрон високої енергії потім проходить процес каскаду енергії, де він стикається з валентними електронами на його шляху, щоб створити екситони. Оскільки більшість екситонів створюється в полімерній матриці з відносно великою забороненою зоною, ці екситони, пов'язані з матрицею, потім переходять до флуоресцентного барвника з меншою забороненою зоною через резонансну передачу енергії і в кінці підсумку перетворюються у видимі фотони.

Для нанокмпозитної сцинтиляційної системи, оксид важких металів і фториди часто вибирають як сенсibiliзатор високої  $Z$  через: (1) можливість задовольнити вимогу до ширини забороненої зони, (2) простоту синтезу і (3) їх відносно висока хімічна стабільність і низька гігроскопічність. Початкове дослідження було проведено Cai і іншими з використанням наночастинок  $Gd_2O_3$ , диспергованих у PVT-матриці, завантаженої зеленим флуоресцентним барвником 4,7-bis-{2'-9',9'- bis[(2"-ethylhexyl)-fluorenyl]}-2,1,3-benzothiadiazole (FBtF) що випромінює при 517 нм. Поверхня наночастинок  $Gd_2O_3$  була модифікована метакрилатними групами для ковалентного зв'язування із зростаючим полімерним ланцюгом. В результаті наступна полімеризація на місці розчину мономеру VT, що містить такі наночастинки, утворила високопрозорі нанокмпозитні моноліти з чистим вмістом  $Gd_2O_3$  до 20% мас. Зменшення ширини забороненої зони  $Gd_2O_3$  (5,2 eV), PVT (4,2 eV) і FBtF (2,6 eV), на додаток до хорошого спектрального збігу між PVT і FBtF забезпечило ефективну односпрямовану передачу енергії від матриці до барвника з

невеликим гасінням наночастинки. Високе навантаження  $Gd_2O_3$  значно покращило фотоелектричний перетин пластмас, і було успішно виявлено фотопік 662 кеВ  $\gamma$  з роздільною здатністю 11,4% за допомогою нанокompозиту



(рис.1.8).

Рисунок 1.8. а) Механізм  $\gamma$ -сцинтиляції в нанокompозитному моноліті, завантаженому наночастинками з високим вмістом  $Z$ . б) Спектри висоти імпульсу нанокompозитних сцинтиляторів на основі  $HfO_2$  товщиною 2 мм з різними навантаженнями  $HfO_2$  та с) діаграма відносного світлового виходу нанокompозитних сцинтиляторів на основі  $YbF_3$ , нанесена та поєднана з енергією, осадженою в органічній матриці ( $E_m$ ) [7].

Нанокompозит, наповнений  $Gd_2O_3$ , демонструє перше успішне виявлення високоенергетичних  $\gamma$ -фотонів. Однак його зелене випромінювання має погане



спектральне перекриття з чутливим до синього РМТ, що обмежує його видиму світловіддачу і, таким чином, енергетичну роздільну здатність. Наступна робота тієї ж групи використовує наночастинки з вищим  $Z$   $\text{HfO}_2$  ( $Z_{\text{Hf}} = 72$ ) на додаток до добре відомої формули сцинтилятора глибокого синього кольору з PVT/PBD/POPOP. За допомогою подібного протоколу модифікації поверхні метакрилату в цій системі було досягнуто завантаження 40% мас  $\text{HfO}_2$ , що на додаток до покращеного  $Z$   $\text{HfO}_2$ , може значно покращити фотоелектричний поперечний переріз. Систематичне дослідження сцинтиляційних характеристик при різних навантаженнях наночастинок показало, що світловихід значно зменшився при більш високому завантаженні наночастинок (рис. 1.8b). Було запропоновано два чинники, які враховують такий ефект. Першою можливою причиною є підвищені втрати на самопоглинання через посилене розсіювання наночастинок з високим показником заломлення, а друга – втрата енергії швидких електронів, осадженої в неемісійних наночастинках. Експерименти з різним навантаженням і товщиною наночастинок показали що втрата енергії, що залишеної в наночастинках, була причиною погіршення світлового виходу, оскільки більшість розсіяних фотонів може бути зафіксована ФЕУ після багаторазового розсіювання та відбиття.

### **Нанокompозитні сцинтилятори на основі неорганічних квантових точок**

Сцинтилятори з невипромінюючих наночастинок пластикових нанокompозитних сцинтиляторів мають значно покращений  $Z$  і набагато менший час випромінювання (кілька наносекунд) порівняно з нанокompозитами на основі сцинтиляційних кристалів. Одним із недоліків системи є те, що світловихід нанокompозиту пропорційно зменшується з додаванням невипромінюючих наночастинок, оскільки енергія швидких електронів, що осідає в цих наночастинках, не може бути ефективно перенесена та перетворена у видимі фотони через їх низьку фотолюмінесценцію. Неорганічні QD — це клас напівпровідникових нанокристалів надмалих розмірів, що демонструють

ефекти квантового утримання. Їх властивості, такі як вузьке регульоване випромінювання, швидкий час життя загасання (10 с наносекунд) та

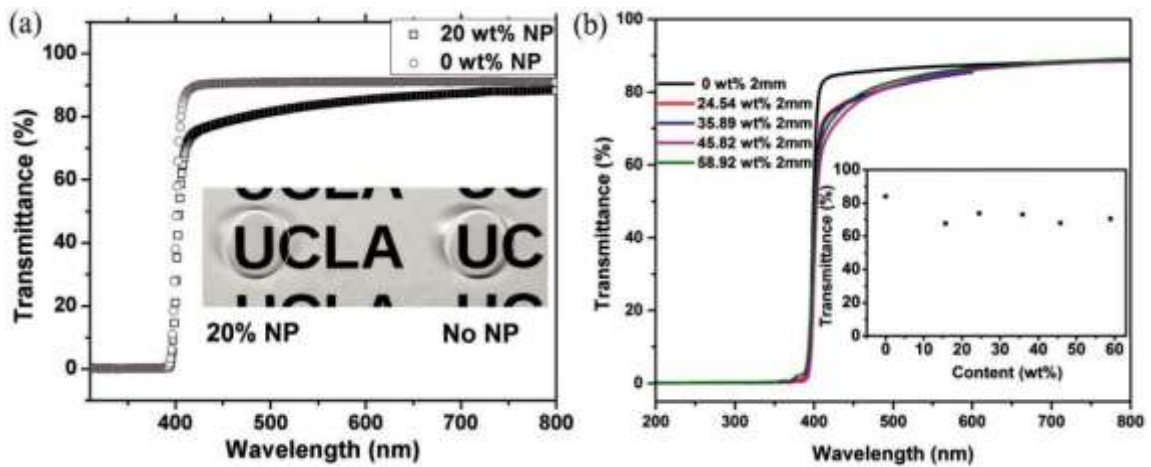


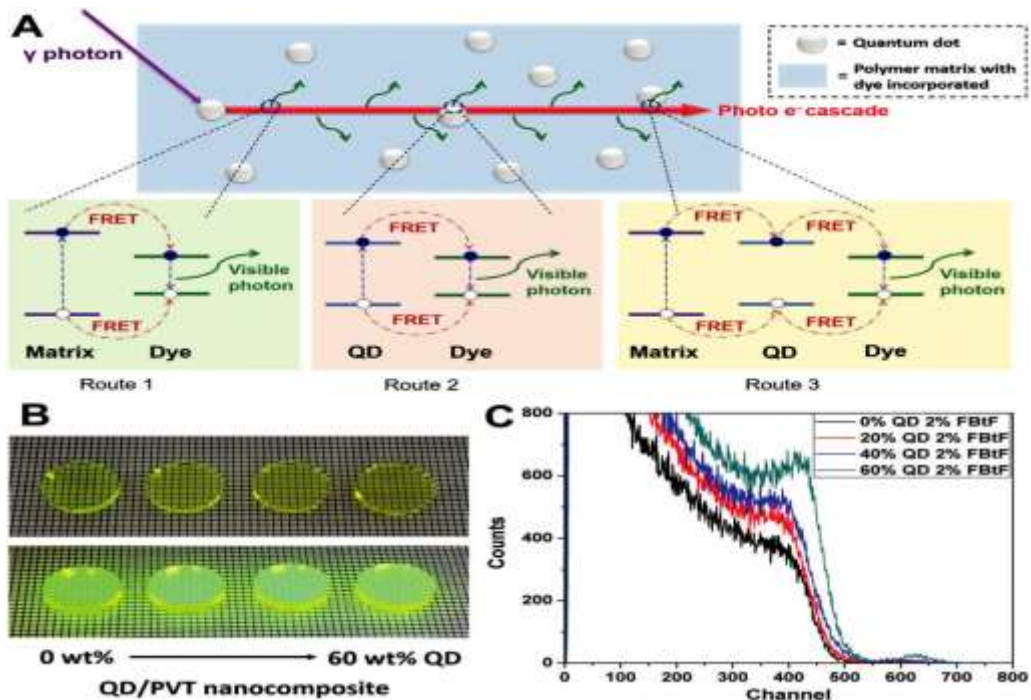
Рисунок 1.9. Порівняння кривих пропускання УФ/видимого для а) HfO<sub>2</sub> та б) нанокompозитних сцинтиляторів на основі YbF<sub>3</sub> [8].

високий PLQY (до одиниці) робить їх кандидатом на заміну не випромінюючих нанокристалів. Létant і Wang завантажили QDs CdSe/ZnS в пористе скло за допомогою процесу замочування/висушування та випробували нанокompозит для виявлення як альфа так і гамма променів. Kang і інші повідомили про виготовлення нанокompозитів CdTe/полі і CdTe/полі(метилматрилату) для застосування рентгенівських сцинтиляцій та зображень. Lawrence та ін. повідомили про виготовлення тонких плівок CdTe/PVA і нанокompозитів CdSe/ZnS ядро/оболонка QD/полістиролу для альфа-сцинтиляції та рентгенівського зображення. Однак ці спроби створення нанокompозитних сцинтиляторів на основі QD не дуже успішні у створенні чіткого фотопіка. Основною причиною цього є низька ефективна Z цих нанокompозитів через обмежене навантаження помірних Z QDs ( $Z < 50$ , навантаження  $< 5\%$  мас. для запобігання агрегації). Крім того, ще однією серйозною проблемою використання КТ є їх значне самопоглинання через невеликий зсув Стокса, який може легко знищити світловихід при збільшенні навантаження КТ і товщини нанокompозиту. Слід зазначити, що подібна проблема існує в області

люмінесцентних сонячних концентраторів на основі квантових точок, і існували різні стратегії для вирішення проблеми самопоглинання, включаючи легування квантових точок люмінесцентними вторинними іонами, і через використання квантових точок напівпровідників із непрямую забороненою зоною. Подібно до попереднього підходу, іншим можливим способом вирішення проблеми самопоглинання є додавання вторинного органічного люмінесцентного барвника як акцептора FRET до QDs. У 2006 році Campbell і Crone запропонували змішувати CdSe/ZnSe ядро/оболонка зі сполученим полімером, полі[2-метокси-5-(2'-етилгексилокси)-п-феніленвінілен] (MEH-PPV), як нанокмпозитний сцинтилятор, де MEH-PPV служив як матрицею, так і акцептором FRET QDs. Інтенсивність катодолюмінесценції нанокмпозиту збільшується на 100% у міру збільшення навантаження QDs до 15 об. %, але потім зменшується до 50% у міру подальшого збільшення навантаження QDs до 21 об. %. Покращена інтенсивність катодолюмінесценції пояснюється меншою енергією іонізації (тобто більшою кількістю екситонів, що генерується на одиницю внесеної енергії) QDs, тоді як остаточне падіння інтенсивності було пов'язано зі зниженням ефективності FRET через агрегацію QDs. Крім того, використання MEH-PPV як матриці, так і кінцевого випромінювача також має проблему самопоглинання при великій товщині. Тому для створення гамма-сцинтиляторів необхідно внести серйозні у процес виготовлення.

Нещодавно потрійна система полімер/КТ/барвник була запропонована Лі та іншими покращити продуктивність нанокмпозитних сцинтиляторів на основі КТ. Як показано на рис. 1.10а, зменшення ширини забороненої зони від полімерної матриці до КТ, а потім до невеликої кількості молекул барвника полегшує збір і перетворення всіх екситонів у видимі фотони, а також низьке завантаження органічного барвника з великим зсувом Стокса (близько 2% мас.) зменшує втрати на самопоглинання до мінімуму, забезпечуючи ефективний FRET. У першій спробі КТ ядра/оболонки  $Cd_xZn_{1-x}S/ZnS$  (КТ CZS) і FBtF були використані як матриця, КТ і барвник відповідно, оскільки їх хороші спектральні перекриття обіцяють процес передачі енергії, як показано на

рис. 10а. Завдяки частковій метакрилатній функціоналізації процесу полімеризації на місці КТ CZS можна завантажувати до 60 мас.% в



наноккомпозит товщиною 2 мм без значної втрати прозорості (рис. 10b). Завдяки ефективному вилученню екситону, зв'язаного з КТ, та меншій енергії іонізації КТ, було виявлено, що світловихід потрійного наноккомпозиту збільшується з додаванням КТ (рис. 1.10с).

Рисунок 1.10. а) Схема сцинтиляційного процесу та основних маршрутів FRET, задіяних у потрійній системі КТ/барвник/полімер. б) Фотографії наноккомпозитів QD/PVT/FBtF 0–60% мас без (верхній) та з (нижній) УФ. в) Спектри висоти імпульсу наноккомпозитних сцинтиляторів 0–60% QD/2% FBtF/PVT [9].

Наноккомпозитний сцинтилятор на основі КТ має перспективи у розробці сцинтиляторів наступного покоління з високою світловою віддачею, високою  $Z$  і швидкою реакцією. Проте поточна система має великі можливості для вдосконалення, особливо для видимого світлового виходу і  $Z$ .

## 1.2. Люмінесценція полістиролу

Вагова концентрація люмінесцентних домішок у полімері (1-2 ваг.%), яка необхідна за забезпечення прийняттого рівня світлового виходу, є така, що для переважної більшості композитів призведе до суттєвої втрати випромінюваних люмінесцентною домішкою фотонів унаслідок самопоглинання. Зменшення цих втрат забезпечують додаванням у полімерний композит ще однієї домішки - змішувача спектру з набагато меншою ваговою концентрацією (0,005-0,5 ваг.%). Її функцією є поглинання фотонів, що випромінюються люмінесцентною домішкою шляхом перепоглинання, і повторного випромінювання їх на довших довжинах хвиль, що не можуть бути поглинуті люмінесцентною домішкою.

Так високу ефективність полімерному сцинтилятору може забезпечити полістирольна матриця з люмінесцентною домішкою п-терфеніл та змішувачем спектру РОРОР. Спектри поглинання та випромінювання п-терфеніле та РОРОР яких представлені на рис. 1/

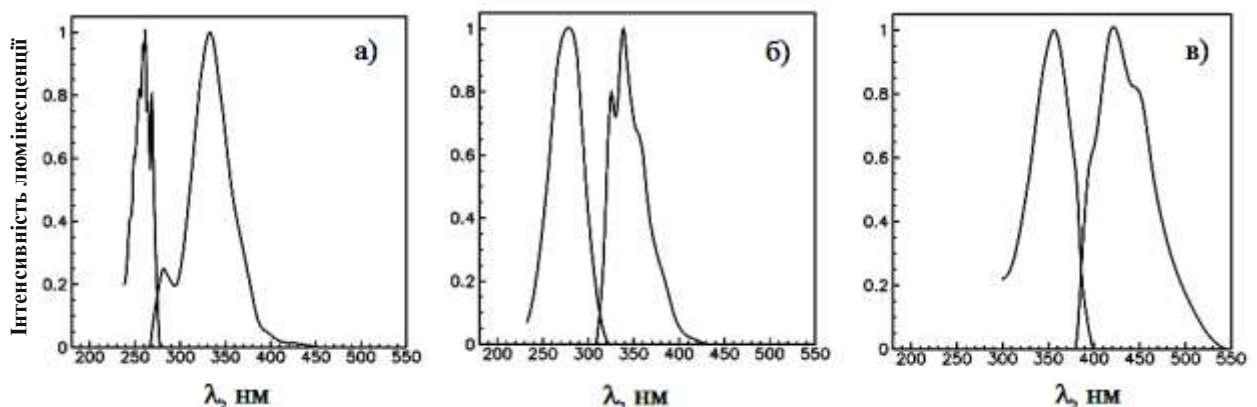


Рисунок 1.11. Спектри поглинання та люмінесценції полістиролу (а), активатора п-терфеніл (б) та змішувача спектру РОРОР (в).

Отже пластикові сцинтилятори характеризуються відносно великим світловим виходом (2 - 30% якщо порівнювати з NaI(Tl)) та значною швидкістю – час загасання становить ~2 нс. Пластикові сцинтилятори чутливі до заряджених частинок, швидких нейтронів,  $\gamma$ - і рентгенівських променів та є широковикористовуваним сцинтиляційним матеріалом для вимірювання величини радіаційного забруднення на значних площах.

### 1.3 Люмінесценція CsPbCl<sub>3</sub>

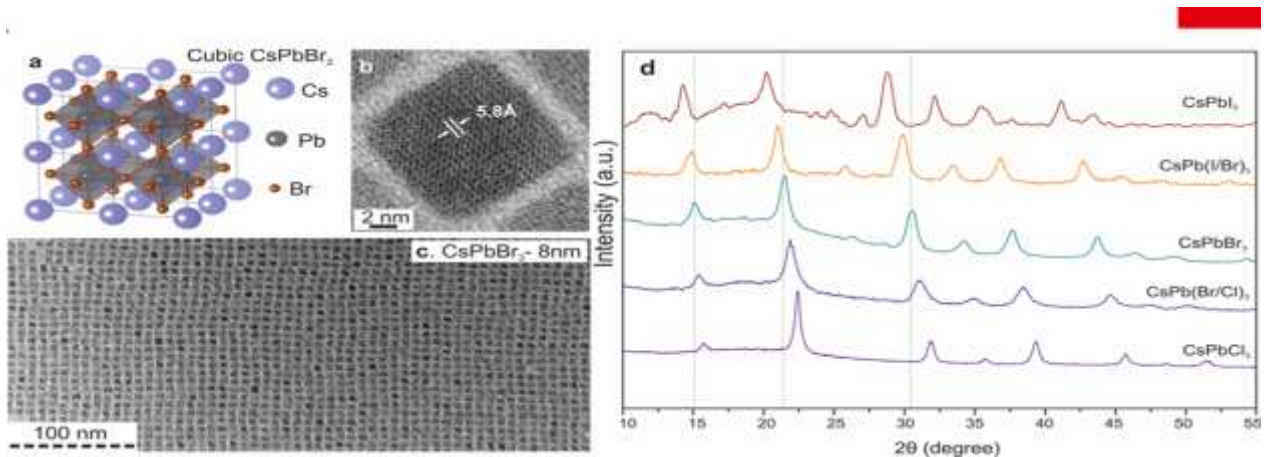
#### 1.3.1. Люмінесценція наночастинок перовскитів

Колоїдні напівпровідникові нанокристали (НК, зазвичай розміром 2-20 нм), також відомі як нанокристалічні квантові точки (КТ), інтенсивно вивчаються як майбутні оптоелектронні матеріали [10]. Ці матеріали КТ мають дуже сприятливу комбінацію ефектів квантового розміру, покращення їх оптичних властивостей по відношенню до їх об'ємних аналогів, різну хімію поверхні та «вільний» колоїдний стан, що дозволяє їх диспергувати в різноманітних розчинниках і матрицях і в кінцевому підсумку включати в різні пристрої. На сьогоднішній день найбільш розвиненими за розміром, формою та складом оптоелектронними НК є бінарні та багатоконпонентні (трійні, четвертинні) металеві халькогенідні НК. Натомість потенціал напівпровідникових галогенідів металів у вигляді колоїдних НК залишаються досить недослідженими.

У зв'язку з цим нещодавні звіти про високоефективні фотоелектричні пристрої з сертифікованою ефективністю перетворення енергії, що наближається до 20% з використанням гібридних органічно-неорганічних галогенідів свинцю MAPbX<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, X = Cl, Br і I), як напівпровідникові поглинаючі шари є дуже обнадійливими. Повністю неорганічні цезій-свинцеві перовскіти (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I та змішані системи Cl/Br і Br/I) набагато гірше розчиняються в звичайних розчинниках (на відміну від MAPbX<sub>3</sub>), що є недоліком для безпосередньої обробки розчину, але необхідною ознакою для отримання цих сполук у вигляді колоїдних НК (рис.1.12).

Легкий колоїдний синтез монодисперсних НК CsPbX<sub>3</sub> 4-15 нм кубічної форми та кубічної кристалічної структури перовскіту (рис 1.13). НК CsPbX<sub>3</sub> демонструють перебудову розмірів енергій забороненої зони у всій видимій області спектру 410–700 нм. Фотолюмінесценція (ФЛ) НК CsPbX<sub>3</sub> характеризується вузькою шириною лінії випромінювання 12–42 нм, високими квантовими виходами 50–90 % і коротким радіаційним часом життя 1–29 нс.

Спектри оптичного поглинання та випромінювання колоїдних НК  $\text{CsPbX}_3$  (Малюнок 2b,c) можна налаштувати на всю видиму область спектру, регулюючи співвідношення галогенідів у змішаних галогенних НК та розмір частинок. Надзвичайно яскрава ФЛ усіх НК характеризується високим



квантовим виходом 50-90% і вузькою шириною лінії випромінювання 12-42 нм. Поєднання цих двох характеристик раніше було досягнуто лише для КТ на основі халькогенідів ядро-оболонка, таких як  $\text{CdSe/CdS}$ , завдяки вузькому розподілу розмірів люмінесцентних ядер  $\text{CdSe}$  у поєднанні з епітаксійно вирощеною, електронно пасивуючою оболонкою  $\text{CdS}$ . Розв'язання фотолюмінесценції НК  $\text{CsPbX}_3$  з роздільною здатністю в часі (рис. 2d) вказують на радіаційний час життя в діапазоні 1–29 нс з більш швидким випромінюванням для НК.

Рисунок 1.12 Монодисперсні НК  $\text{CsPbX}_3$  та їх структурна характеристика. (a) Схема кубічної ґратки перовськіту; (b,c) зображення трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) НК  $\text{CsPbBr}_3$ ; (d) Дифрактограми рентгенівських променів для типових потрійних та змішаних галогенідів [11].

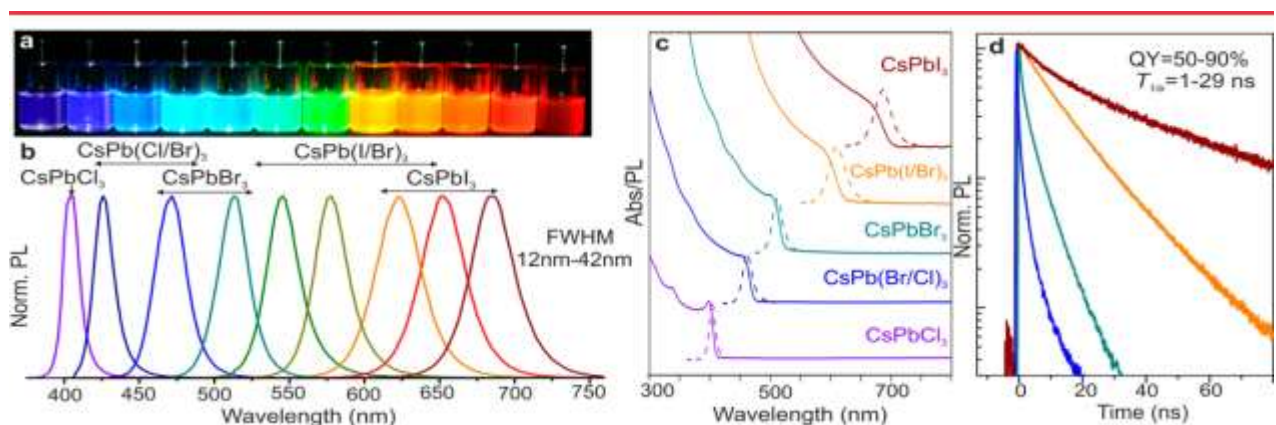


Рисунок 1.13. Колоїдні перовскітні НК  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) демонструють перебудовувану за розміром і складом заборонену енергію, що охоплює всю видиму область спектру з вузьким і яскравим випромінюванням: (а) колоїдні розчини в толуолі в УФ-лампі ( $\lambda = 365$  нм); (b) репрезентативні спектри ФЛ; (c) типові спектри оптичного поглинання та ФЛ; (d) загасання PL з роздільною здатністю в часі для всіх зразків, показаних у (c).

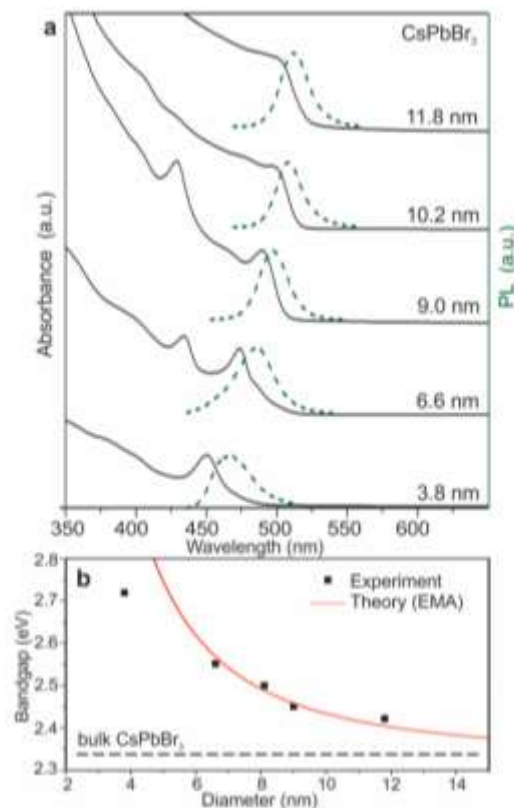
### 1.3.2. Оптичні властивості нанокмполітів $\text{CsPbX}_3$

Дуже яскраве випромінювання НК  $\text{CsPbX}_3$  свідчить про те, що навпаки до непокритих халькогенідних НК поверхневі висячі зв'язки не надають серйозних станів пастки середнього зазору. Це спостереження також добре узгоджується з високою фотофізичною якістю гібридних органічно-неорганічних перовскітів ( $\text{MAPbX}_3$ ), тонкі плівки  $\text{MAPbX}_3$  демонструють відносно високий квантовий вихід 20-40% при кімнатній температурі.

Потрійні НК  $\text{CsPbX}_3$  відрізняються від звичайних багатокомпонентних халькогенідних НК: як потрійні ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  і  $\text{AgInSe}_2$ ), так і четвертинні ( $\text{CuZnSnS}_2$  та подібні) сполуки. Матеріали  $\text{CsPbX}_3$  мають високу іонність і є досить стехіометричними та впорядкованими через чіткий розмір і заряд іонів Cs і Pb. Це відрізняється від багатокомпонентних халькогенідних матеріалів, що демонструють значний розлад і неоднорідність у розподілі катіонів та аніонів. Щоб колоїдний напівпровідниковий NC виявляв властивості, подібні до квантової точки (рис. 1.14), діаметр NC має бути співмірним або меншим за довжину природної делокалізації екситона в об'ємному напівпровіднику. Електронна структура  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}$ ), включаючи скалярну релятивістську та спин-орбітальну взаємодію, була розрахована за допомогою коду VASP30 і підтверджує, що верхня валентна смуга утворена переважно галогенідними p-орбітальми та нижньою провідністю. смуга утворена перекриттям p-орбіталей Pb. Ефективні маси електронів і дірок оцінювали з зонної дисперсії, тоді як високочастотні діелектричні проникності розраховувалися з використанням теорії збурень функціональної щільності. У рамках наближення ефективної маси (EMA)<sup>32</sup> ми оцінили ефективні діаметри



Борера –Екситони Мотта та енергії зв'язку для  $\text{CsPbCl}_3$  (5 нм, 75 меВ). Аналогічно, у близькоспорідненому гібридному перовскіті  $\text{MAPbI}_3$  мала енергія

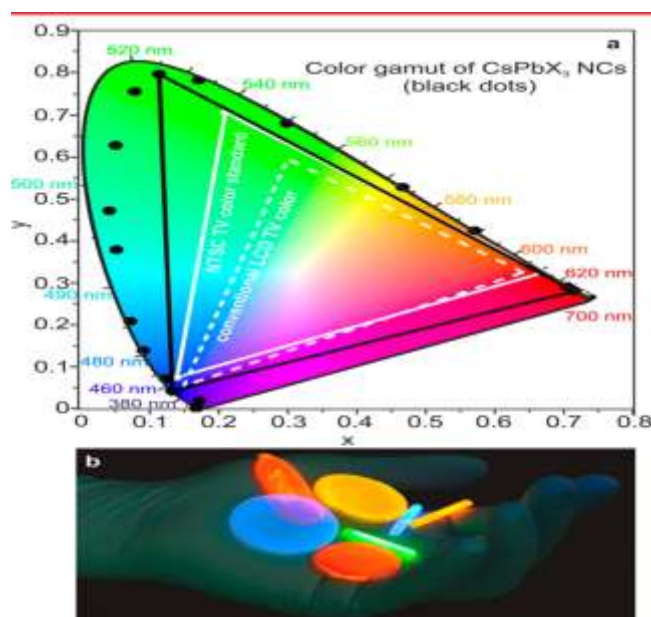


зв'язування екситонів  $\leq 25$  меВ була запропонована обчислювально і знайдена експериментально. Для порівняння, типові енергії зв'язку екситонів в органічних напівпровідниках вище 100 меВ. Енергія зв'язку ( $\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2m^* r^2$ , де  $r$  — радіус частинки, а  $m^*$  — зменшена маса екситона) дає оцінку синього зсуву піку випромінювання та краю поглинання та добре узгоджується з експериментальними спостереженнями (рис. 1.14b).

Рисунок 1.14. (а) Квантово-розмірні ефекти в спектрах поглинання та випромінювання НК  $\text{CsPbCl}_3$  5-12 нм. (б) Експериментальна та теоретична (апроксимація ефективної маси, ЕМА) залежність енергії забороненої зони від розміру [10].

Застосування для випромінювання світла вимагають процесу розчинення і змішуваність НС-випромінювачів з органічними та неорганічними матеріалами матриці. Щоб продемонструвати таку стійкість для НК  $\text{CsPbX}_3$ , ми вбудували їх у полі-(метилметакрилат) (PMMA), одержуючи композити з чудовою оптичною прозорістю та яскравим випромінюванням (рис. 1.15b). Для

цього НК  $\text{CsPbX}_3$  спочатку диспергували в рідкому мономері (метилметакрилат, ММА) як розчинник. Окрім використання відомої



термоіндукованої полімеризації з радикальними ініціаторами, також проводили полімеризацію вже при кімнатній температурі, додаючи фотоініціатор Irgacure 819 (біс(2,4,6-триметилбензоїл)-фенілфосфіноксид). Виявлено, що наявність НК  $\text{CsPbX}_3$  збільшує швидкість фотополімеризації порівняно з контрольним експериментом з чистим ММА. Це можна пояснити тим, що люмінесценція від НК  $\text{CsPbX}_3$  може реабсорбуватися фотоініціатором, який має сильну смугу поглинання у видимій області спектру, збільшуючи швидкість полімеризації.

Рисунок 1.15. (а) Випромінювання від  $\text{CsPbX}_3$  NC (чорні точки), нанесені на координати кольоровості CEI і порівняні з найбільш поширеними стандартами кольору (LCD TV, штриховий білий трикутник, і NTSC TV, суцільний білий трикутник) [12].

### 1.3.3. Люмінесценція монокристалічного $\text{CsPbCl}_3$

На відміну від інших представників сімейства неорганічних галогенідів перовскітів із загальною структурою  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{CsPbCl}_3$  є широкозонним напівпровідником. Завдяки широкій забороненій зоні 2,85 eV та високій енергії зв'язку екситонів 75 meV, неорганічний  $\text{CsPbCl}_3$  є перспективним напівпровідником для створення ультрафіолетових

оптоелектронних пристроїв на основі перовскіту. Нині в більшості досліджень  $\text{CsPbCl}_3$  використовуються форми полікристалічних тонких плівок, нанокристалів та нанодротів. Щоб досконало зрозуміти основні оптоелектронні властивості та подолати різницю між полікристалічними та монокристалічними аналогами. Більшість зареєстрованих нанокристалів перовскіту  $\text{CsPbCl}_3$  мають кубічну структуру. У цьому дослідженні монокристал тетрагонального  $\text{CsPbCl}_3$  був синтезований і вирощений шляхом миттєвого випарювання розчинника. З цього окремого монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  був виготовлений фотодетектор, який демонстрував високу чутливість (0,272 А/Вт) і швидкий відгук (підйом 28,4 мс, спад 2,7 мс).

Монокристал  $\text{CsPbCl}_3$  з відкритою (100) кристалографічною площиною був успішно виготовлений методом миттєвого випарювання розчинника. На рис. 1.16,а представлена порошкова рентгенівська дифракційна картина монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  розміром 500 мкм [13]. Сильні дифракційні піки вказують на те, що  $\text{CsPbCl}_3$  був добре кристалізований. Рентгенограма зразка добре узгоджується з тетрагональною структурою перовскіту, а просторова група віднесена до  $P4$  мм з параметрами елементарної комірки  $a = b = 5,584 \text{ \AA}$  і  $c = 5,623 \text{ \AA}$ . Рентгенограма експонованої грані окремого монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  виявила дифракційні піки обох площин (002) і (200). Це спільне виникнення піків (002) і (200) можна віднести до їхніх близьких значень  $d$ . 2,8115  $\text{ \AA}$  для площини (002) і 2,792  $\text{ \AA}$  для площини (200). Монокристалічна грань була віднесена до (200) грані після детального аналізу.

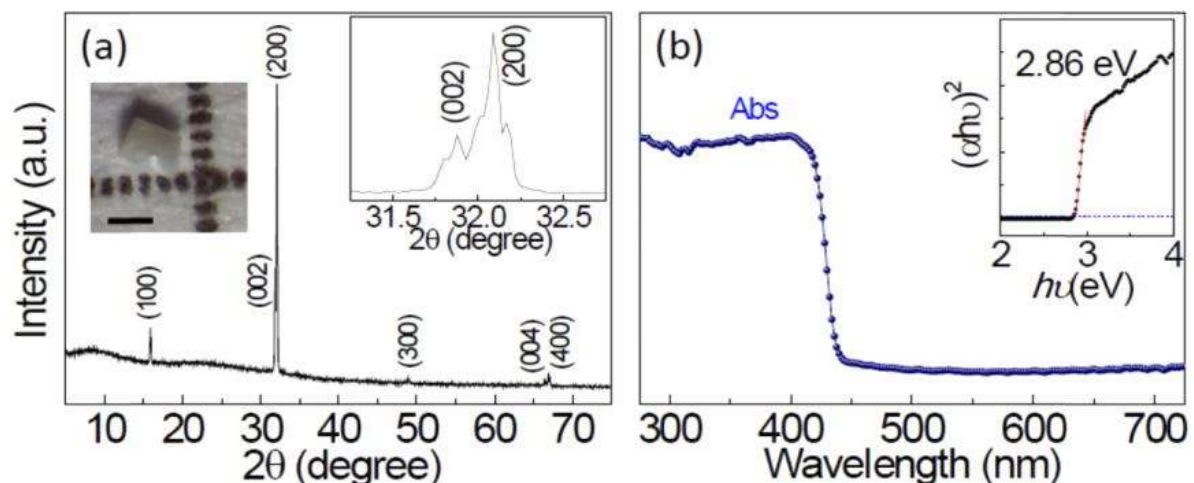
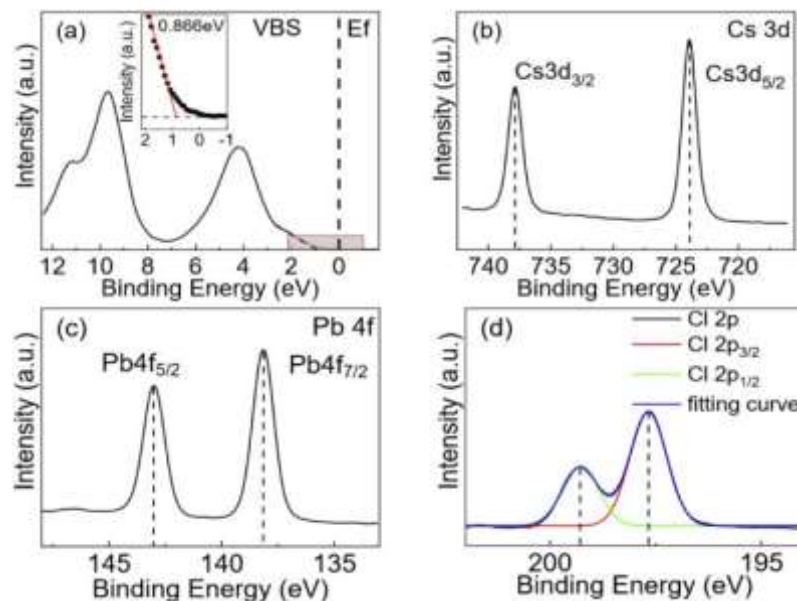


Рисунок 1.16 (а) Рентгенограмма монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$ . Ліва вставка: оптичне збільшення піків (002) і (200) монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$ ; Права вставка: фотографія монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$ . (б) Оптичне поглинання  $\text{CsPbCl}_3$  з тетрагональною структурою перовскіту.

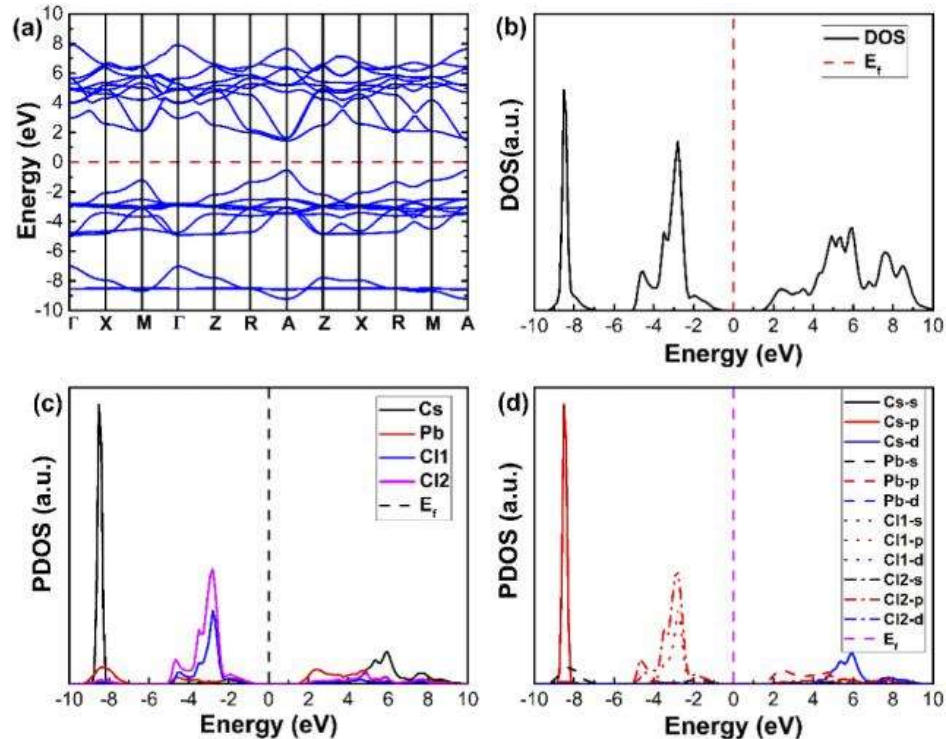
На рис.1.17,а представлений спектр валентної зони кристалла  $\text{CsPbCl}_3$ . Максимум валентної зони (VBM) оцінили шляхом лінійної екстраполяції піку до базової лінії, і кристал  $\text{CsPbCl}_3$  виявив положення краю зони на 0,866 еВ нижче енергії Фермі, що характерно для провідників р-типу. XPS-спектри Cs, Pb та Cl представлені на рис. 2(b)–2(d). Два піки Cs 3d<sub>5/2</sub> і Cs 3d<sub>3/2</sub> розташовані на 723,9 і 737,8 еВ відповідно зі спін-орбітальним розщепленням 13,9 еВ. Два піки з центром на 143 і 138,1 еВ походять від Pb 4f<sub>5/2</sub> і Pb 4f<sub>7/2</sub> відповідно. XPS-спектр високої роздільної здатності Cl 2p показує два репрезентативних піки, розташованих при 197,6 та 199,2 еВ, що є результатом 2p<sub>1/2</sub> та 2p<sub>3/2</sub>



відповідно. Значення енергетичної девіації спін-орбітального розщеплення в Cs 3d, Pb 4f та Cl 2p становлять 13,9, 4,9 та 1,6 еВ відповідно, що узгоджується із зазначеними значеннями.

Рисунок 1.17. XPS-аналіз високої роздільної здатності монокристалла  $\text{CsPbCl}_3$ . (а) Спектр валентної зони XPS (VBS). Вставка: збільшення VBS навколо рівня Фермі. (б–г) XPS-спектри Cs 3d (б), Pb 4f (в), Cl 2p (г).

З рис.1.18 вершина валентної зони і нижня частина зони провідності знаходяться в точці A, що призводить до прямої забороненої зони для CsPbCl<sub>3</sub>. Виходячи з DOS і PDOS (рис. 3), пік на рівні приблизно -9,5 eV в основному



приписується орбіталі Cs-p, що узгоджується з літературними даними. Це дослідження також показало, що пік при 9,6 eV у XPS VB спектрі приписується Cs p. Крім того, згідно з базою даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії NIST, енергія Cs 5p становить приблизно 9,6 eV, що в основному узгоджується з нашими експериментальними та чисельними результатами. Розрахована пряма ширина забороненої зони для тетрагональної фази CsPbCl<sub>3</sub> становить 1,975 eV, що добре узгоджується з повідомленим значенням, отриманим за допомогою обмінно-кореляційного функціоналу PBE.

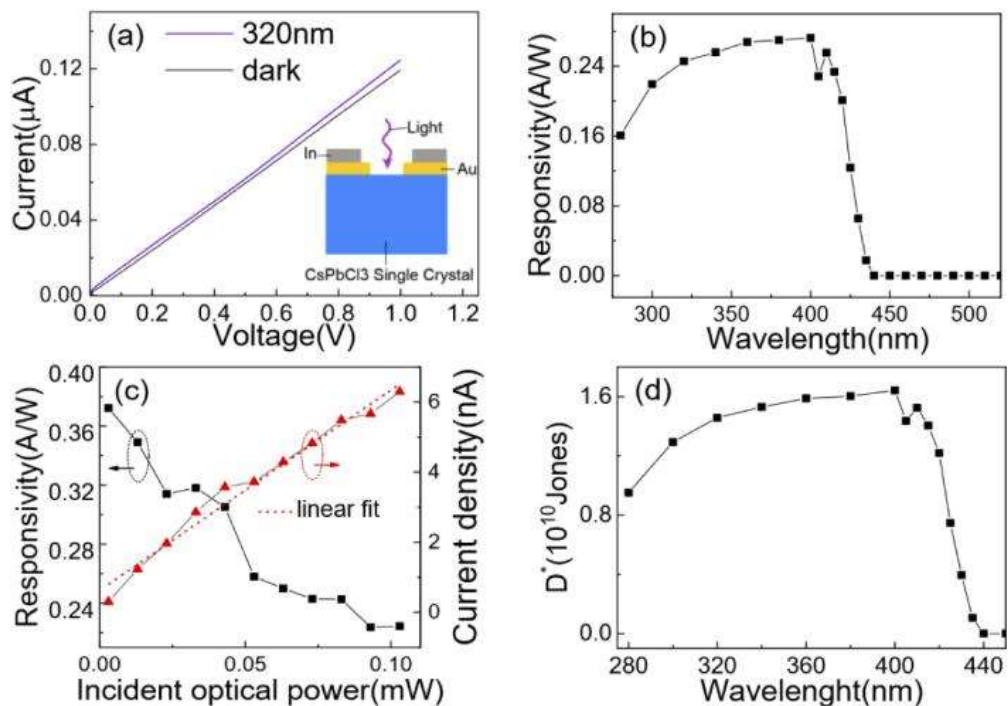
Рисунок 1.18. Електронні властивості тетрагонального CsPbCl<sub>3</sub>. (a) Структура смуги. (b) Загальна густина станів (DOS). (c) Часткова густина станів (PDOS) для атомів в елементарній комірці. (d) PDOS для атомних орбіталей атомів в елементарній комірці [14].

На рис. 1.19,а наведено вольт-амперні криві монокристала CsPbCl<sub>3</sub> в темряві при освітленні хвилі довжиною 320-нм. На монокристал CsPbCl<sub>3</sub> за допомогою маски наносили плівкові електроди Au з відстанню 100 мкм і

ефективною активною площею  $1,47 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ . Гладка лінійна вольт амперна характеристика вказує на хороший контакт між електродами Au та монокристалом CsPbCl<sub>3</sub>. Струм у темряві становить близько 0,13 мкА при напрузі зміщення 1 В, а освітлення УФ призводило до значного збільшення струму.

Спектральна чутливість монокристалічного фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub> від 280 до 435 нм для прикладеної напруги зміщення 1 В представлена на рис. 4(b). Чутливість демонструє різку довжину хвилі відсікання близько 435 нм, що відповідає ширині забороненої зони фотодетектора 2,86 еВ. Чутливість фотодетектора зменшилася майже до нуля для довжин хвиль більше 435 нм.

Чутливість  $R$  фотодетектора можна розрахувати як  $R = (I_p - I_d)/P_i S$ , де  $I_p$  – фотострум при освітленні,  $I_d$  – темновий струм,  $P_i$  – густина потужності падаючого світла, та  $S$  – ефективна активна площа фотоприймача. Чутливість монокристалічного фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub> перевищує 0,16 А/Вт в діапазоні УФ-світла 280–400 нм, з максимальною чутливістю 0,272 А/Вт біля 380–400



нм.

Рисунок 1.19. (а) ВХ характеристики монокристалічного фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub>, виміряні в темряві та при освітленні 320 нм. (б) Спектральна характеристика монокристалічного

фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub>. (с) Фотострум і чутливість до різної потужності освітлення. (d) Ефективність фотодетектора [15].

Зміна чутливості та фотоструму як функції потужності падаючого світла зображена на рис. 4(с), показуючи, що чутливість фотодетектора зменшується зі збільшенням потужності падаючого світла з максимальним значенням  $R=0,37$  А/Вт. Чутливість нашого прототипного фотодетектора нижче 1 В майже в сім разів вища, ніж у описаного монокристалічного УФ фотодетектора MAPbCl<sub>3</sub>, який демонструє чутливість 0,0469 А/Вт [16]. Фотострум зростає із збільшенням інтенсивності освітлення. Це пов'язано з кількістю фотогенерованих носіїв, яка пропорційна поглиненому потоку фотонів. Детективність фотодетектора розраховували за  $D^* = R\sqrt{S}/\sqrt{2eI_d}$ , де  $R$  – чутливість,  $S$  – ефективна активна зона,  $e$  – заряд електрона,  $I_d$  – темновий струм. Детективність вище  $10^{10}$  Джонса в діапазоні хвиль 280–435 нм.

На рис.1.20,а показані залежні від часу криві фотоструму  $I(t)$  із зміщенням 1 В при освітленні 360 нм з послідовними циклами включення/вимкнення. Час наростання та загасання визначається як збільшення фотоструму з 10% до 90% від максимального значення і навпаки. Розраховані часи підйому та затухання становлять 28,4 та 2,7 мс, що швидше, ніж у кубічних нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>. Ця чудова продуктивність тетрагонального фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub> пояснюється його високоякісним монокристалом і великим розміром кристала.

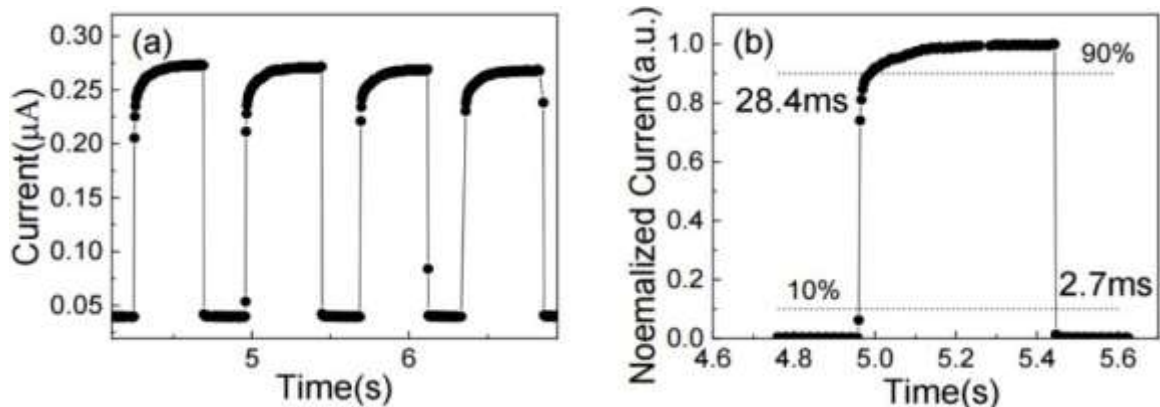


Рисунок 1.20. (а) Властивості перемикачів монокристалічного фотодетектора CsPbCl<sub>3</sub> (а), (б) Один нормований період фотовідповіді для розрахунку часу відгуку приладів.

### 1.3.4 Застосування нанокмполітів CsPbX<sub>3</sub>

Недавні дослідження довели, що всі неорганічні галогенідні цезій-свинцю PQD стають свого роду новим матеріалом для оптоелектронних пристроїв і привертають велику увагу завдяки своїм цікавим властивостям, таким як широка заборонена зона, керуване випромінювання та високі квантові виходи фотолюмінесценції. Головною перевагою CsPbX<sub>3</sub> PQD є те, що їх заборонену зону можна дуже легко змінювати шляхом використання різних. Ці видатні властивості дають шлях для можливих застосувань у сфері освітлювального обладнання та пристроїв. Незважаючи на всі ці переваги, все ще є деякі недоліки, такі як погана стабільність і токсичність. Досягнення стабільного багатобарвного та білого світла залишається складним завданням. Щоб досягти стабільного білого світла, червоні, оранжеві та сині випромінювання мають вирішальне значення, але PQD CsPb(Br/I)<sub>3</sub> випромінюють дуже слабке червоне світло в екстремальних обставинах, і їх структура слабшає через присутність води та кисню в оточенні, що викликає фотоокислення. Недавні дослідження PQD довели, що заміна іонів перехідних металів у напівпровідник перовскітів може ефективно регулювати оптичні властивості PQD. Легування іонами Mn<sup>2+</sup> у PQD показало великий потенціал завдяки їх мінімальним характеристикам самогасіння емісії. Довжина хвилі випромінювання Mn<sup>2+</sup> може бути від 590 нм до 630 нм за рахунок регулювання коефіцієнтів легування.

Існує спосіб досягнення стабільного білого випромінювання в PQD CsPbCl<sub>3</sub> шляхом включення Al<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, за допомогою методу гарячого введення. Досліджено спектри ФЛ, УФ-поглинання та розпади ФЛ з різною молярною концентрацією. Спостерігається перехід в оптичних характеристиках.



Внаслідок низьких рівнів інтенсивності в цих спільно-легованих іонах, випромінювальні піки були обмежені для переміщення в кількох областях довжини хвилі. Поєднання екситонного переходу  $\text{CsPbCl}_3$  PQD і власними випромінюваннями легованих іонів металу успішно досягла випромінювання білого світла, і між ними також спостерігалася передача енергії. Ця точка зору включає всі ці деталі та зосереджується на шляху легування іонами перехідного металу до перовскітних наноструктур і пропонує огляд для можливих потенційних досліджень.

Фотолюмінесценція  $\text{Mn}^{2+}$  пов'язана з перетворенням  $4T_1$  в  $6A_1$  і його кристала поле в основному залежить від величини фотолюмінесценції та довжини. Умови спільного легування з іншими катіонами в PQD  $\text{CsPbCl}_3$  можна визначити за координаційними числами елементів, які  $\text{Cs}^+ = 12$ ,  $\text{Pb}^{2+} = 6$  і  $\text{Cl}^- = 6$ , відповідно.

Аналогічно, іонний радіус Cs дорівнює  $1,88 \text{ \AA}$ , іонний радіус Pb як  $1,19 \text{ \AA}$ , а для Cl дорівнює  $1,81 \text{ \AA}$ , а іонний радіус  $\text{CsPbCl}_3$  дорівнює  $0,87 \text{ \AA}$ . Тоді як  $\text{Mn}^{2+}$  має іонний радіус  $0,83 \text{ \AA}$ , а  $\text{Al}^{3+}$  має  $0,54 \text{ \AA}$ . Щоб отримати стабільну структуру перовскіту, коефіцієнт толерантності  $t$  має бути ближче до 1. Щоб отримати більш стабільну структуру PQD, включено іони  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CsPbCl}_3$ , а потім Co-леговані іони  $\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ .

На рис. 1.21,а нелеговані PQD  $\text{CsPbCl}_3$  випромінюють яскраве синє світло з сильним спектром випромінювання і FWHM становить  $15 \text{ nm}$ . На рис. 1.21,б показано пік поглинання та випромінюванням ФЛ. Нелеговані PQD  $\text{CsPbCl}_3$  показують екстремальну смугу поглинання з центром на  $409 \text{ nm}$ , а енергетична заборонена зона дорівнює  $2,48 \text{ eV}$  [17].

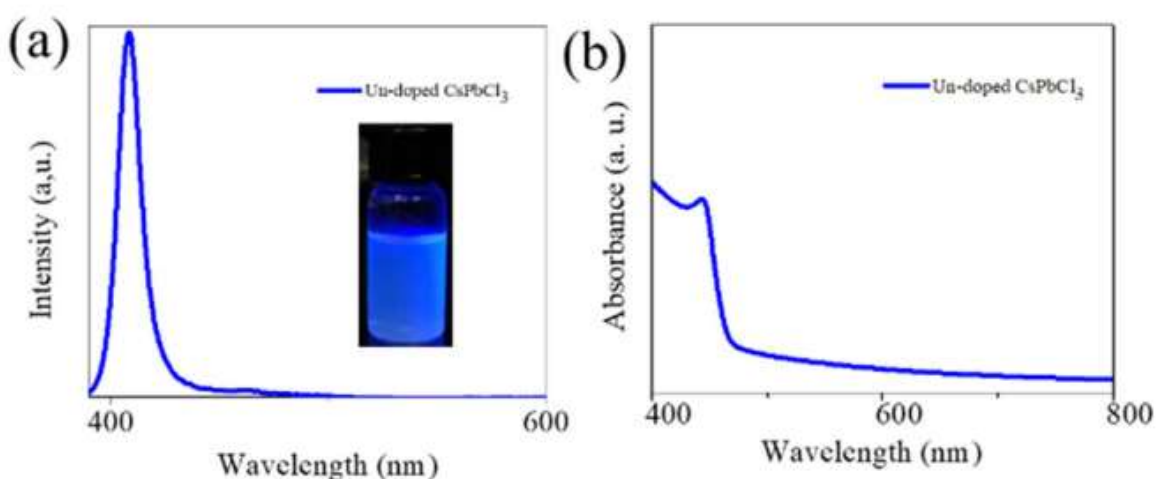


Рисунок 1.21. (а) Спектри ФЛ, що показують всю видиму область спектру. (b) UV-vis Abs нелегованого зразка.

Випромінювання перовскіту перевищує максимальну довжину хвилі близько 422 нм, коли концентрація іонів  $Mn^{2+}$  зростає. Подальше збільшення молярної концентрації  $Mn^{2+}$  істотно не змінює довжину хвилі.

При збільшенні концентрації легування іонів  $Mn^{2+}$  середній час життя демонструє тенденцію до зменшення порівняно з нелегованими PQD  $CsPbCl_3$ . Коли  $Mn^{2+}$  становить 0,3 г, середній час загасання становить 18,1 нс.

Як обговорювалося раніше,  $Al^{3+}$  дуже підходить для включення в PQD  $CsPbCl_3$  через його іонний радіус, який менший, ніж коефіцієнт толерантності  $CsPbCl_3$ . Досліджено альтернативний синьо-випромінюючий перехідний матеріал шляхом додавання іонів  $Al^{3+}$  з іоном  $Mn^{2+}$  у PQD  $CsPbCl_3$ . Кількість легування іонів  $Mn^{2+}$  становила 0,05 г, 0,1 г, 0,2 і 0,3 г відповідно, тоді як концентрація легування іонів  $Al^{3+}$  фіксована, 0,1 г. Після включення іонів  $Al^{3+}$  та  $Mn^{2+}$  у PQD  $CsPbCl_3$  виникає випромінювання. Бачимо схожі піки подвійного випромінювання кожного зразка, синього кольору.

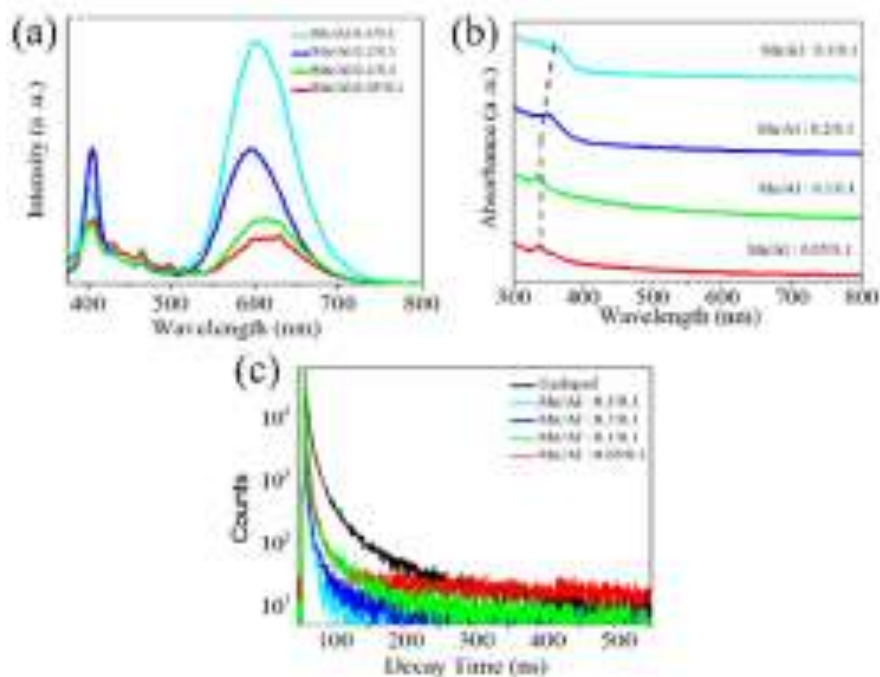


Рисунок 1.22.(a) Спектри ФЛ з 0,1  $\text{Al}_3^+$  і різною концентрацією легування  $\text{Mn}_2^+$ .(b) УФ-віз для Co-легованого  $\text{CsPbCl}_3$ . (c) Розпади фотолюмінесценції спільно-легованих PQD, які контролюються при 375 нм [17].

Піки синього випромінювання починаються від 420 до 428 нм. Кількість  $\text{MnCl}_2$  в кожному зразку різна, з цієї причини інтенсивність люмінесценції різна. У той же час пік люмінесценції демонструє невелику зміну при збільшенні кількості  $\text{Mn}_2^+$ . Поглинання UV-vis підготовлених зразків показано на рис. 1.22 (b). Спостерігається незначний перехід піку поглинання кожного зразка зі зміною піку випромінювання екситонів. Це показує, що кристалічне поле навколо  $\text{Mn}_2^+$  стало сильним і змінилося внаслідок включення іонів  $\text{Al}_3^+$ . На hvc/ 3(c) показані спектри тривалості життя ФЛ. Подібні тенденції можна спостерігати після включення іонів  $\text{Al}_3^+$ . Час загасання ФЛ показує зменшення від 35 нс нелегованого  $\text{CsPbCl}_3$ . Тоді як після включення іонів  $\text{Mn}_2^+/\text{Al}_3^+$  час загасання ФЛ значно зменшився до 11 нс.

## Розділ 2. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Методика вимірювань люмінесценції при імпульсному рентгенівському та оптичному збудженні

Спектри і кінетики загасання люмінесценції за імпульсного збудження рентгенівськими квантами та оптичного збудження вимірювались на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Установа давала змогу проводити спектрально-кінетичні вимірювання люмінесценції. Часовий інтервал становив  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  с, спектральний – 200-800 нм. Схема установки приведена на рис. 2.1.

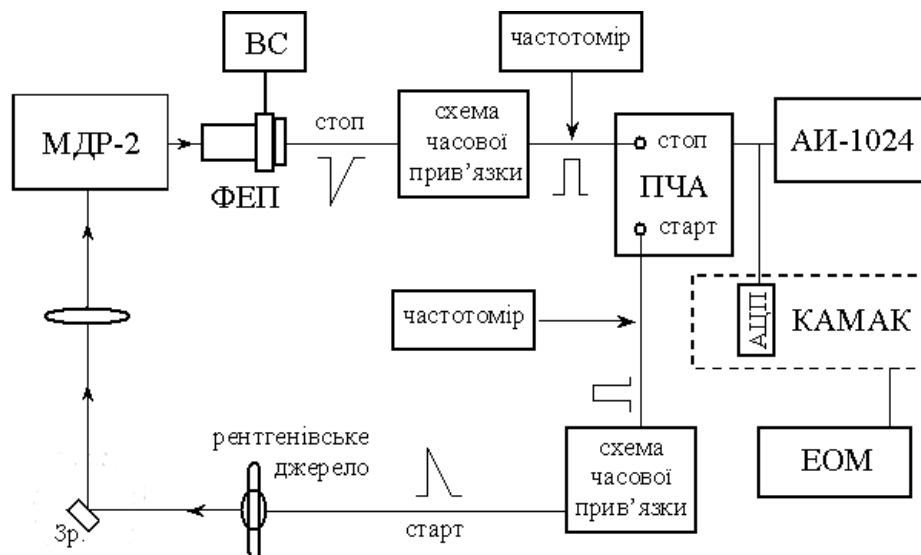


Рис. 2.1. Схема установки для вимірювання кінетики загасання та спектрів люмінесценції за умов оптичного та рентгенівського збудження з часовим розділенням.

Імпульси рентгенівських квантів генерувались за допомогою рентгенівської трьохелектродної трубки РТИ-0,05, яка працює в режимі закороченої на катод сітки. Пускові імпульси амплітудою до 200 В на катоді забезпечували генерацію імпульсів рентгенівських квантів. Тривалість рентгенівських імпульсів становила значення 1,5-10 нс, частота повторення – до 100 кГц. На анод трубки подавалась висока напруга  $U=35-40$  кВ, середній струм до 100 мкА. Використання такого імпульсного рентгенівського джерела

дозволило вимірювати кінетику загасання люмінесценції, та спектри люмінесценції з часовим розділенням.

Для реєстрації люмінесценції використовувались фотопомножувачі “ФЕП-100”. Для ФЕП часові параметри мали значення:  $D_t = 0,4$  нс, тривалість фронту наростання сигналу  $t = 1,5$  нс.

## **2.2. Методика отримання наночастинок $\text{CsPbCl}_3$ та полістирольних композитів на їх основі.**

Два розчини  $\text{PbCl}_2$  + ДМФА та  $\text{CsCl}$  + ДМФА отримували перемішуючи ультразвуку. Після того отриманим розчини відстоювались і зливалась відстояна прозора рідина. Після цього до розчину ( $\text{CsCl}$  + ДМФА) додавалось 80 мг аміну. Далі розчини зливались за безперервного помішування магнітною мішалкою. Отриманий розчин прекурсору  $\text{CsPbCl}_3$  розводили толуолом і одразу використовували для виготовлення полістирольних плівок, або частину насущували для проведення люмінесцентних досліджень наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ .

Композитні плівки виготовляли зі стружку полістирольного сцинтилятора чи чистого полістиролу виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). У випадку люмінесцентного полістиролу полістирольна стружка містить у собі органічні люмінесцентні домішки р-терфеніл та РОРОР у кількості відповідно 1% та 0,1%. Полістирольний сцинтилятор додавали до розчинника – азеотропної суміші  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$  (дихлоретан + тетрахлорметан). До отриманої суміші додавали неорганічні мікро- чи наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  [7]. Далі суміш оброблялась ультразвуком (потужність генератора ультразвукових коривань 150 Вт). У результаті дії ультразвуку протягом 15 хв. отримували безбарвну повністю прозору суспензію на основі полістирольного розчину та наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ .

Для отримання композитних сцинтиляційних зразків, на предметне скло наносили декілька крапель отриманої прозорої суспензії і витримували до

випаровування розчинника. Таким способом отримували плівки товщиною 0,01-0,1 мм. Відповідно для формування плівок товщиною 0,2-0,3 мм наносили два шари суспензії, а для отримання плівок 0,3-0,8 мм – 3-5 шарів. Після нанесення плівку витримували протягом доби для повного випаровування розчинника. Сформовані в такий спосіб плівкові композити володіли задовільною прозорістю та однорідністю і мали однаковий діаметр (1 см<sup>2</sup>).

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Люмінесценція монокристалів $\text{CsPbCl}_3$ .

Перш ніж перейти до дослідження люмінесценції наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  та полістирольних композитів на їх основі, розглянемо люмінесценцію монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  за азотних температур.

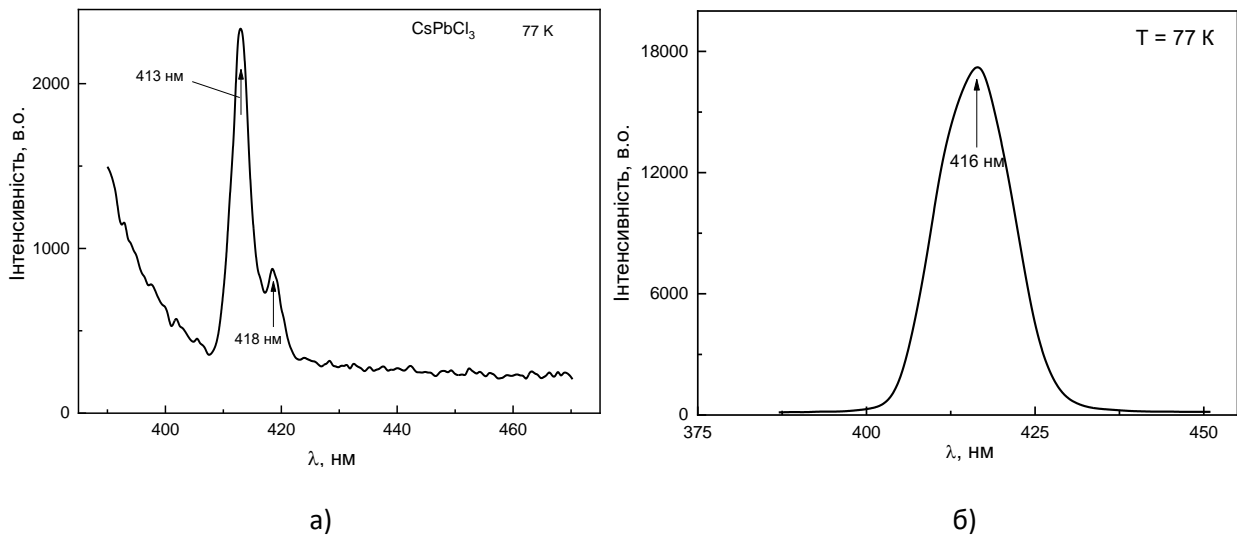


Рисунок 3.1. Спектр люмінесценції монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  при збудженні 365 нм (а) та спектри рентгенолюмінесценції (б) при температурі 77 К.

Спектр люмінесценції монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  за оптичного збудження ( $\lambda = 365$  нм) демонструє наявність двох смуг на 413 нм та 418 нм. За даними роботи [18] короткохвильовий пік зумовлений випромінюванням вільних екситонів, а більш довгохвильовий при 418 нм – зв'язаному екситону.

Спектр люмінесценції монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  за рентгенівського збудження містить одну безструктурну екситонну смугу з максимумом на 416 нм.

### 3.2. Люмінесценція наночастинок $\text{CsPbCl}_3$ .

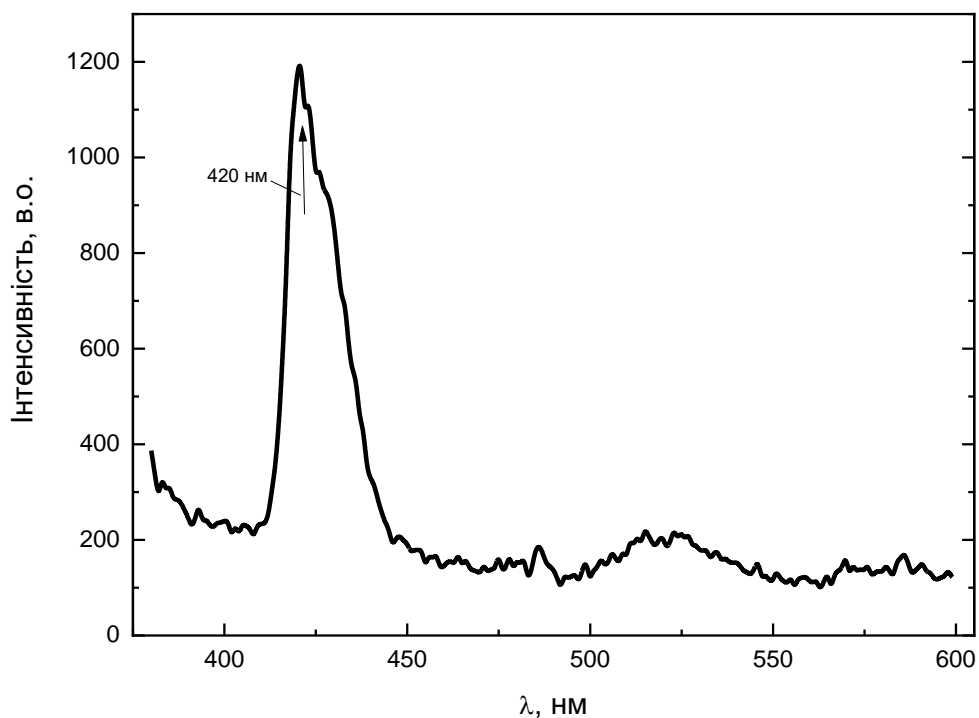


Рисунок 3.2. Спектр люмінесценції наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  за оптичного збудження на 365 нм при кімнатній температурі.

За кімнатної температури свічення об'ємного  $\text{CsPbCl}_3$  відсутнє. Разом з цим, як видно з рис.3.2, наночастинок за кімнатної температури володіють достатньо інтенсивною люмінесценцією з основним екситонним максимумом на 420 нм. Спостерігається головний максимум на 435 нм, положення якого добре узгоджується з літературними даними [19], за якими смуга люмінесценції наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  може залежно від їх розміру знаходитись у межах 410-450 нм (рис. 1.11.). Розкид даних щодо положення максимуму люмінесценції наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  зумовлений впливом квантово-розмірного ефекту, за яким чим менший розмір наночастинок, тим коротшу довжину хвилі вона випромінює.



Зазначимо, що смуга люмінесценції асиметрична, складна. У довгохвильовому плечі виділяється смуга в околі 430 нм, яка, ймовірно, має дефектну природу.

### **3.3. Люмінесценція наночастинок CsPbCl<sub>3</sub> та полістирольних композитів на їх основі.**

На рис.3.3 представлено спектр люмінесценції полістирольного композиту на основі полістиролу з люмінесцентними домішками РОРОР та п-терфеніл та вкрапленими наночастинами CsPbCl<sub>3</sub> (рис.3.3), яка збуджена свіченням на 280 нм в області поглинання полістирольної матриці. Таке збудження вибрано з метою дослідити, чи відбувається передача енергії від полістирольної матриці безпосередньо або через її люмінесцентні домішки РОРОР та п-терфеніл до наночастинок CsPbCl<sub>3</sub>. Мета такого дослідження має практичний характер – за реалізації такого механізму збудження наночастинок можна було б отримати люмінесцентний композит з надкороткими часами люмінесценції – пікосекундного діапазону.

Спектр люмінесценції має складний характер. У ньому можна виділити смуги, притаманні як полістирольній матриці з люмінесцентними домішками (область 300-400 нм), так і наночастинам CsPbCl<sub>3</sub> (у області 480 нм).

Свічення у області 320-340 нм зумовлено люмінесцентною домішкою п-терфеніл і ця смуга є домінуючою по інтенсивності. Це означає, що більшість енергії (65%), поглинутої полістиролом резонансно передається п-терфеніл та випромінюються. Решта передається далі. Наступний пік доволі дискусійний, оскільки у області 420 нм може випромінювати як зміщувач спектру РОРОР, так і наночастинок CsPbCl<sub>3</sub>.

З метою отримати більше інформації про характер випромінювання у цій області розглянемо кінетику загасання люмінесценції полістирольного композиту цій області на двох матрицях – без та з люмінесцентними домішками.

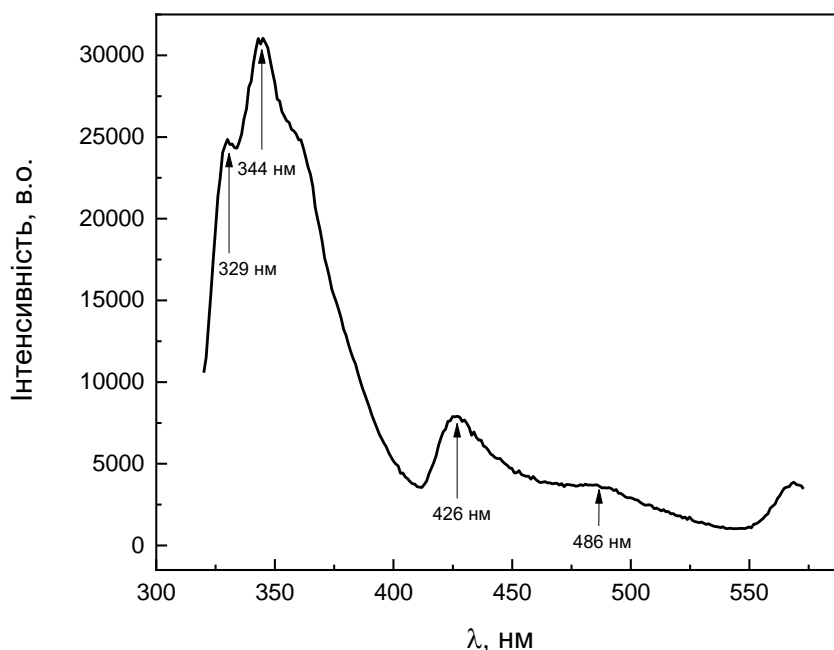


Рисунок 3.3. Люмінесценція полістирольного композиту на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  за кімнатної температури ( $\lambda = 280$  нм).

Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  на основі люмінесцентного полістиролу (рис.3.4) показує 2 часи загасання  $\sim 2$  нс та  $0,67$  нс. Перший характерний для полістирольної матриці, другий, зважаючи на можливості нашої установки – для наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ . Це вказує на те, що у даному випадку має місце швидше за все, як люмінесценція зміщувача спектру РОРОР, так і наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ . Тобто можливі 2 канали передачі поглинутої полістирольною матрицею енергії: резонансний механізм передачі енергії через люмінесцентну домішку полістиролу *p*-терфеніл та шляхом перепоглинання через наночастинки  $\text{CsPbCl}_3$ .

На користь цього вказує наявність слабкої смуги люмінесценції на  $420$  нм у полістирольному композиті з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  у полістирольну матрицю без люмінесцентних домішок. На рис. 3.5 представлена

кінетика загасання люмінесценції такого композита на 420 нм з характерним часом  $\sim 1$  нс, який є більш характерний для наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ .

У чотири рази більший час загасання (рис.3.6) для смуги на 480 нм, яка ймовірно, має дефектну природу.

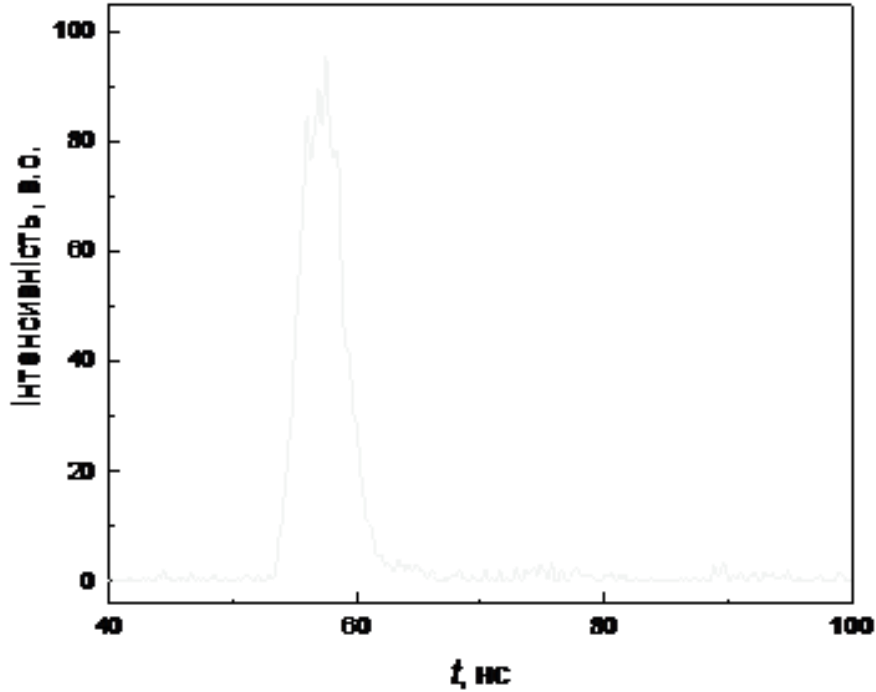


Рисунок 3.4. Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту на основі полістиролу без люмінесцентних домішок та наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  за кімнатної температури ( $\lambda = 426$  нм).

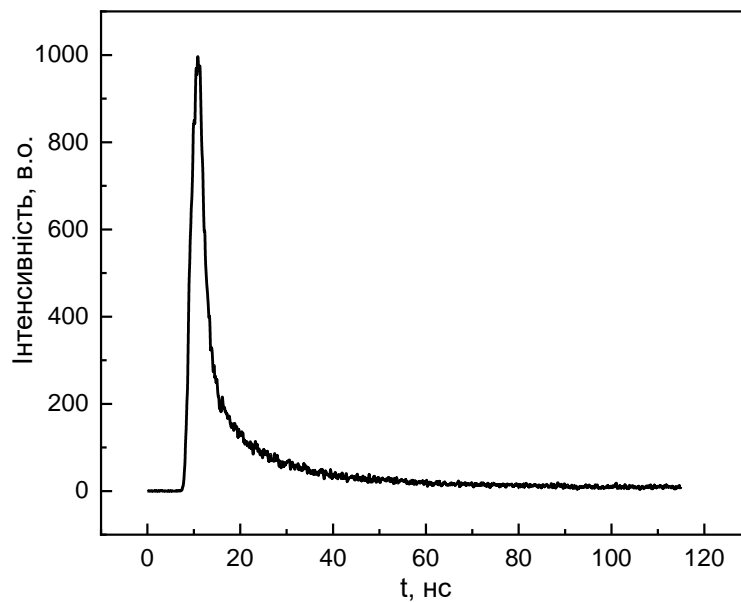


Рисунок 3.5. Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту на основі люмінесцентного полістиролу та наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  за кімнатної температури ( $\lambda = 426 \text{ нм}$ ).

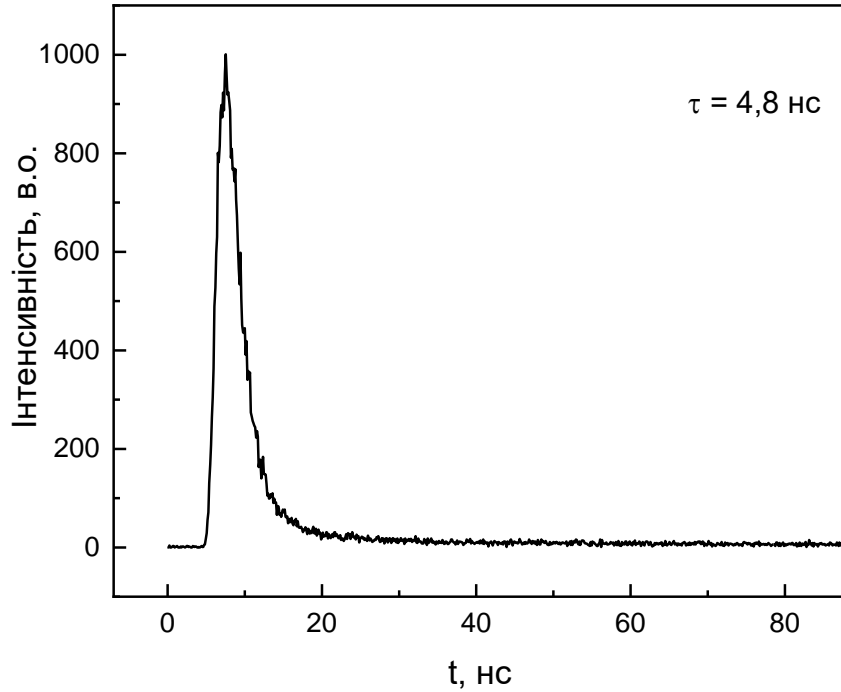


Рисунок 3.6. Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту на основі люмінесцентного полістиролу та наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  за кімнатної температури ( $\lambda = 480 \text{ нм}$ ).

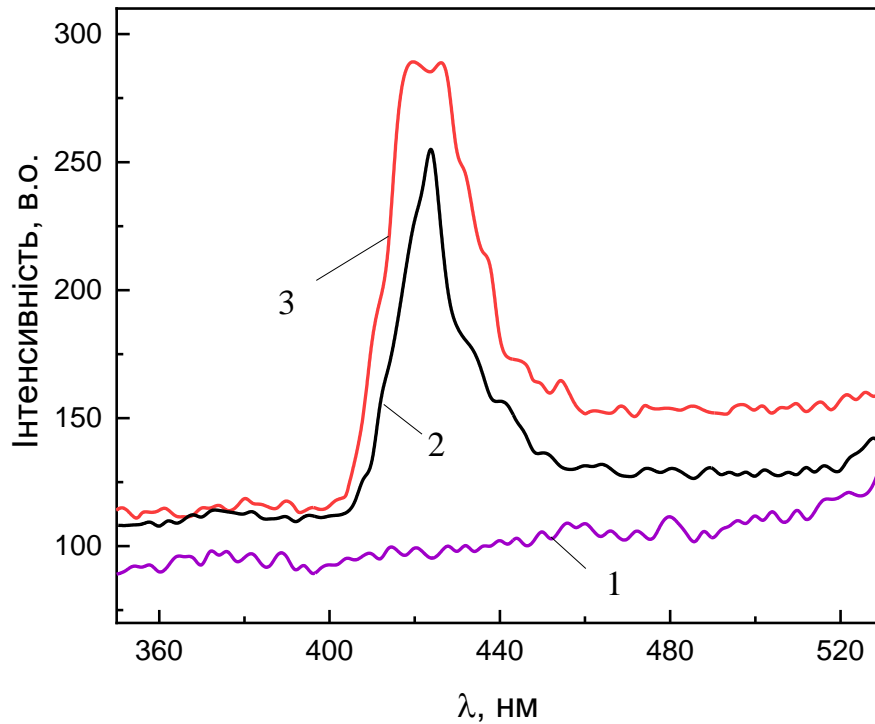


Рисунок 3.7. Спектр рентгенолюмінесценції за кімнатної температури: 1) полістиролу без люмінесцентних домішок; 2) полістиролу без люмінесцентних домішок з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$ ; 3) полістиролу з люмінесцентними домішками та вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$ .

Рентгенолюмінесценція (рис.3.7) за кімнатної температури полістиролу без люмінесцентних домішок (крива 1), полістиролу без люмінесцентних домішок з вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  (крива 2) та полістиролу з люмінесцентними домішками та вкрапленими наночастинками  $\text{CsPbCl}_3$  (крива3) представлено на рис.3.7. Загальним є слабке свічення полістирольного композиту. Саме свічення в обох випадках містить характерну смугу на 420 нм. Смуга люмінесценції к випадку полістирольної матриці без люмінесцентних домішок є слабшою, ніж з ними, що не суперечить раніше зробленому припущенню про можливість передачі енергії від полістирольної матриці як наночастинкам  $\text{CsPbCl}_3$ , так і люмінесцентним домішкам *p*-терфеніл та POPOP.

## ВИСНОВКИ

1. Отримано наночастинки  $\text{CsPbCl}_3$  та полістирольні композити на їх основі в полістирольних матрицях без та з люмінесцентними домішками.
2. Рентгенолюмінесценція наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$  та полістирольних композитів на їх основі характеризується широким максимумом в області 242-435 нм.
3. Полістирольна матриця відіграє зв'язуючу, охоронну та стабілізуючу (з точки зору розмірів наночастинок) функції і є активною з точки зору передачі частини поглинутої енергії до наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ .