

УДК 66-9

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr₃ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

© 2025 г. А. А. Кныш^{а, *}, В. В. Сосновцев^а, Д. Г. Гулевич^а, И. Р. Набиев^{а, b}, П. С. Самохвалов^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bЛаборатория по исследованиям в области наноинженерии (LRN-EA4682),

Университет Реймса, Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: knyshkikai@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

В настоящее время активно растет спрос на материалы для обнаружения ионизирующего излучения, что привело к расширению исследований и разработки новых сцинтилляторов. Как правило классические сцинтилляторы синтезируют путем кристаллизации материалов при высокой температуре, и их фотолюминесценцию трудно настроить в видимом спектральном диапазоне. В связи с этим, в последнее время особый интерес вызывают композитные материалы на основе перовскитных нанокристаллов (ПНК) состава CsPbBr₃, обладающие высоким средним атомным числом и большой длиной диффузии носителей заряда, которые в перспективе могут быть использованы для обнаружения ионизирующего излучения. В отличие от объемных сцинтилляторов, ПНК синтезируют в растворе при относительно низкой температуре с возможностью настройки фотолюминесценции во всей видимой области спектра. Основной проблемой, ограничивающей широкое применение ПНК, является их низкая стабильность при контакте с окружающей средой. В настоящей работе представлены результаты экспериментов по инкапсуляции ПНК в полимерную полистирольную матрицу, оценки динамики квантового выхода люминесценции во времени, а также разработанная методика исследования амплитудных характеристик сигналов, регистрируемых при взаимодействии α -частиц с композитными материалами на основе ПНК состава CsPbBr₃ и полистирола. В результате исследования было выявлено, что композитные образцы на основе ПНК и полистирола обладают стабильным значением квантового выхода люминесценции в течение двух недель. Используя источник ²⁴¹Am с характерной энергией α -частиц порядка 4.6 МэВ и γ -квантов 60 кэВ, вычислены значения световых выходов для исследуемых в работе образцов, максимальные из которых составляют 20% от стандартного “быстрого” пластикового сцинтиллятора (РОРОР) при объемной доле ПНК в композите меньше 1%, что свидетельствует о перспективности ПНК как основы композитных сцинтилляторов и для его дальнейшего применения в рентгенодиагностических исследованиях.

Ключевые слова: люминесценция, перовскитные нанокристаллы, CsPbBr₃, композитные материалы, полимерные матрицы, квантовый выход

DOI: 10.56304/S2079562924050221

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются фундаментальные и прикладные исследования перовскитных нанокристаллов (ПНК) состава CsPbBr₃ как основы для множества оптоэлектронных устройств, от фотовольтаических источников и перспективных гибридных светодиодов до источников единичных фотонов и других базовых элементов оптических компьютеров. Успех и быстрое развитие оптоэлектроники на основе ПНК в основном связаны с простотой изготовления на-

ночастиц, их химической универсальностью и отличными оптоэлектронными свойствами, такими как прямая и перестраиваемая ширина запрещенной зоны, высокая и сбалансированная подвижность носителей, высокие коэффициенты поглощения и значения квантового выхода люминесценции [1]. На сегодняшний день ПНК состава CsPbBr₃ имеют высокий потенциал применения в рентгенодиагностических исследованиях в качестве основы сцинтилляционных материалов. Chen Q. et al. [2] обнаружили, что плотноупа-

кованные слои нанокристаллов CsPbBr_3 толщиной порядка 0.1 мм способны преобразовывать рентгеновское излучение в излучение с максимумом люминесценции в видимой области спектра, по аналогии с объемными сцинтилляторами CsI:Tl толщиной до 5.0 мм. Многие исследовательские группы предпринимают попытки создания прототипов детекторов на основе ПНК различного состава [1, 3, 4].

Yihui He et al. [5] сообщают, что ПНК CsPbBr_3 как сцинтиллятор имеют лучшее энергетическое разрешение и более быстрые времена затухания сцинтилляций, чем “классический” кристалл NaI(Tl) . Так, наилучшее энергетическое разрешение сцинтиллятора NaI(Tl) составляет 5.6% при использовании источника ^{137}Sc , а ПНК CsPbBr_3 – 1.4%.

В настоящей работе мы анализируем возможность изготовления композитных материалов на основе ПНК состава CsPbBr_3 и различных полимеров, таких как полистирол с характерными размерами образцов от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Далее мы исследовали сигналы от сформированных композитных материалов при взаимодействии α – частиц с энергией порядка 4.6 МэВ от источника ^{241}Am с инкапсулированными ПНК.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы: Cs_2CO_3 (99.9%), PbBr_2 (99.999%), 1-октадецен (90%), олеиновая кислота (98%), олеиламин (98%), полистирол (100%, 350 кДа), лаурил пероксид (98%), пара-метилстирол (96%) были приобретены в Sigma-Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Растворители толуол (ОСЧ), н-гексан (ОСЧ) и метилацетат (ЧДА) были приобретены у АО “Экос-1”.

Инструментальные методы исследований: Измерение спектров флуоресценции коллоидных растворов проводилось посредством спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent). Исследования временной стабильности фотолюминесценции композитных образцов проводили путем измерения значения квантового выхода фотолюминесценции образцов с использованием интегрирующей сферы. Измерения кинетики затухания фотолюминесценции композитных образцов проводили на установке, содержащей полупроводниковый диодный лазера (длина волны излучения 398 нм, блок управления Taiko PDL M1 (PicoQuant)). Экспериментальные данные, полученные в ходе измерения кинетики, аппроксимировались функцией $I(t)$, полагая закон изменения (1) ФЛ двух экспоненциальным [6]:

$$I(t) = I_0 + q_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + q_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (1)$$

где $I(t)$ – интенсивность ФЛ, t – время затухания ФЛ, I_0 – константа, q_1, q_2 – коэффициенты аппроксимированной функции при экспоненциальных множителях, τ_1, τ_2 – отвечают значениям быстрой и короткой компоненте времени затухания жизни люминесценции соответственно. Среднее время жизни люминесценции (τ_{cp}) вычислялось [7] согласно выражению (2)

$$\tau_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^p q_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^p q_i \tau_i}. \quad (2)$$

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Синтез перовскитных нанокристаллов CsPbBr_3

Коллоидные перовскитные нанокристаллы состава CsPbBr_3 синтезировали инъекционным методом синтеза в неполярной среде при использовании олеата цезия и бромида свинца в качестве прекурсоров. Подробно методика синтеза описана в работе [8]. После изготовления и очистки нанокристаллов от реакционной среды, полученные ПНК растворяли в гексане и хранили в темноте до момента изготовления образцов.

3.2. Синтез композитных образцов на основе перовскитных нанокристаллов CsPbBr_3 и полистирола

Композитные образцы сцинтилляционных материалов изготавливали двумя способами. В основе первого способа лежит реакция термически иницируемой радикальной полимеризации пара-метилстирола [9, 10]. В качестве инициатора использовался лаурил пероксид. ПНК состава CsPbBr_3 из раствора в гексане смешивали с необходимым объемом пара-метилстирола, после чего в раствор добавляли инициатор (0.5–1.0% от массы композита), после смесь заливали в виалы (4 мл) и продували потоком аргона в течение 30 с. Затем виалы герметично запечатывали полиэтиленовой пленкой и помещали в печь на 12–18 ч при температуре 75–80°C. Данный способ позволяет изготавливать образцы с характерными размерами от нескольких мм до нескольких см.

При втором способе изготовления полистирол растворяли в толуоле, после чего добавляли в него ПНК из раствора в гексане и перемешивали до получения однородной массы. После этого смесь заливали в заранее подготовленную форму (ПТФЭ) и сушили при комнатной температуре в течение нескольких суток. Получаемые при помощи данного способа образцы имеют характерный размер порядка 1–2 мм.

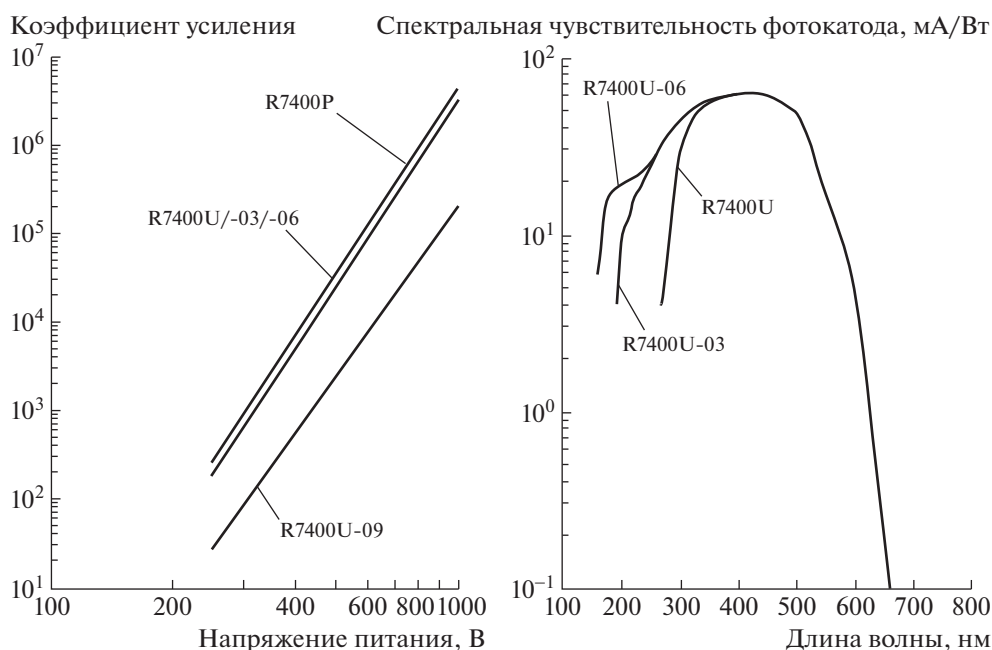


Рис. 1. Характеристики фотоэлектронного умножителя.

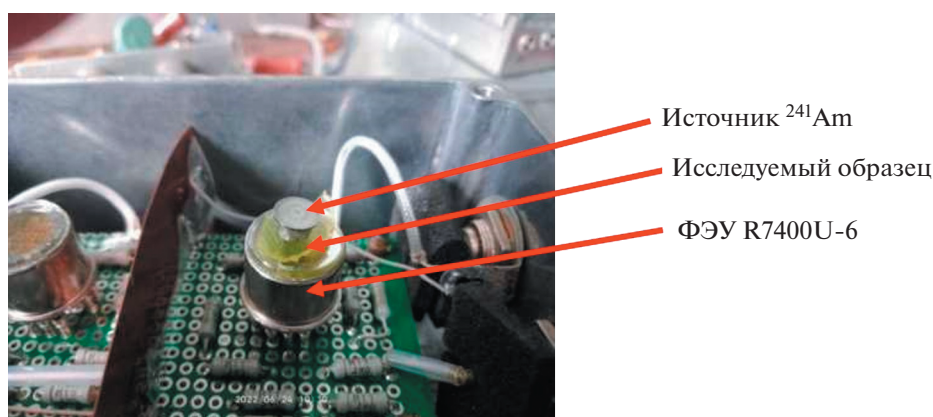


Рис. 2. Внешний вид установки.

3.3. Исследование амплитудных характеристик композитных материалов на основе ПНК состава $CsPbBr_3$ и полистирола

Для регистрации сигналов сцинтилляции использовался ФЭУ НАМАМАТСУ R7400U-6 (биалкалиновый фотокатод, кварцевое входное окно) в металлическом корпусе, характеристики которого представлены на рис. 1.

Отмечается, что спектральная чувствительность используемого ФЭУ простирается в область вакуумного ультрафиолета (вплоть до 150 нм). Фото взаимного расположения ФЭУ, исследуемого образца и используемого радиоактивного источника ^{241}Am (энергия α -частиц около 4.6 МэВ и γ -квантов 60 кэВ) во время экспериментов представлено на

рис. 2. Для создания оптического контакта образец-ФЭУ использовалась стандартная оптическая смазка.

Сигналы с ФЭУ записывались и анализировались с помощью осциллографа АКИП 4129 А. Шумовые сигналы записывались при напряжении на ФЭУ 850 В со средней амплитудой 20.2 мВ.

В качестве образца сравнения использовался стандартный “быстрый” пластиковый сцинтиллятор (РОРОР) с размерами $3 \times 3 \times 6$ мм. Световой выход рассчитывался исходя из оценки, что для стандартного “быстрого” пластикового сцинтиллятора световой выход составляет порядка 8000 фотонов/МэВ при облучении ионизирующими частицами. Средняя амплитуда сигналов с контроль-

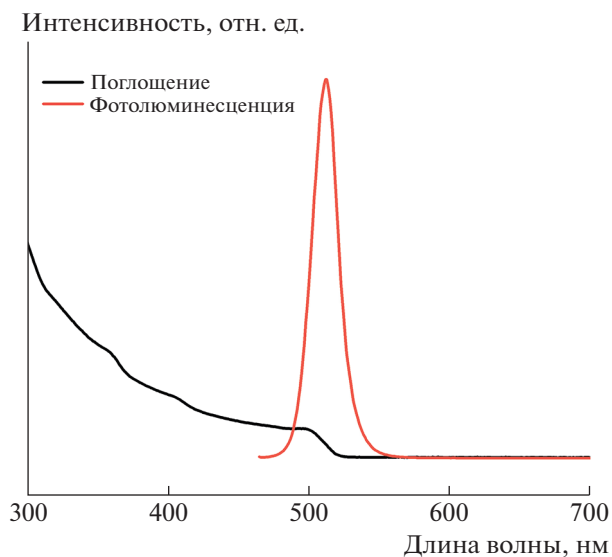


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции и поглощения ПНК состава CsPbBr_3 из раствора в гексане.

ного образца при облучении α -частицами от источника ^{241}Am составляет 962 мВ, а при облучении γ -квантами с энергией 60 кэВ от источника ^{241}Am – 60.6 мВ.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные ПНК состава CsPbBr_3 обладали значением КВ флуоресценции 78% и средним временем жизни люминесценции (τ_{cp}) 14 нс. Спектры фотолюминесценции и поглощения ПНК представлены на рис. 3.

Стабильность образцов, изготавливаемых двумя методами, оценивалась исходя из динамики изменений квантового выхода ФЛ во времени (рис. 4). Было выявлено, что значение квантового выхода фотолюминесценции ПНК, инкапсулированных в полистирольную матрицу, постоянно, в пределах погрешности вне зависимости от метода изготовления образцов. Резкий спад значения квантового выхода ФЛ исследуемых образцов относительно величины КВ исходного раствора ПНК связан с методикой изготовления. Так, в случае изготовления образцов методом радикальной полимеризации, реакция может нарушаться и даже прекращаться из-за попадания в образец как молекулярного кислорода, так и молекул воды (конденсата) при контакте с окружающей средой, что влияет на степень прозрачности образца, а также значение квантового выхода ФЛ. В процессе изготовления образцов, согласно второй методике, растворитель испаряется естественным путем, что позволяет молекулярному кислороду беспрепятственно попадать в слой формируемого образца. Поскольку кислород является основным агентом тушения ФЛ [7] величина квантового выхода формируемых образцов существенно ниже величины квантового выхода исходного раствора ПНК.

На рис. 5 представлен внешний вид полученных образцов с характерными размерами от нескольких мм до см и с различной степенью прозрачности. Невооруженным глазом видно, что образец, показанный в середине (рис. 5б), поглощает значительную часть светового потока и излучает при этом значительно хуже по сравнению с остальными образцами.

От степени прозрачности напрямую зависит, какая часть излучения, испущенного после взаимодействия материалов с α -частицами, будет по-

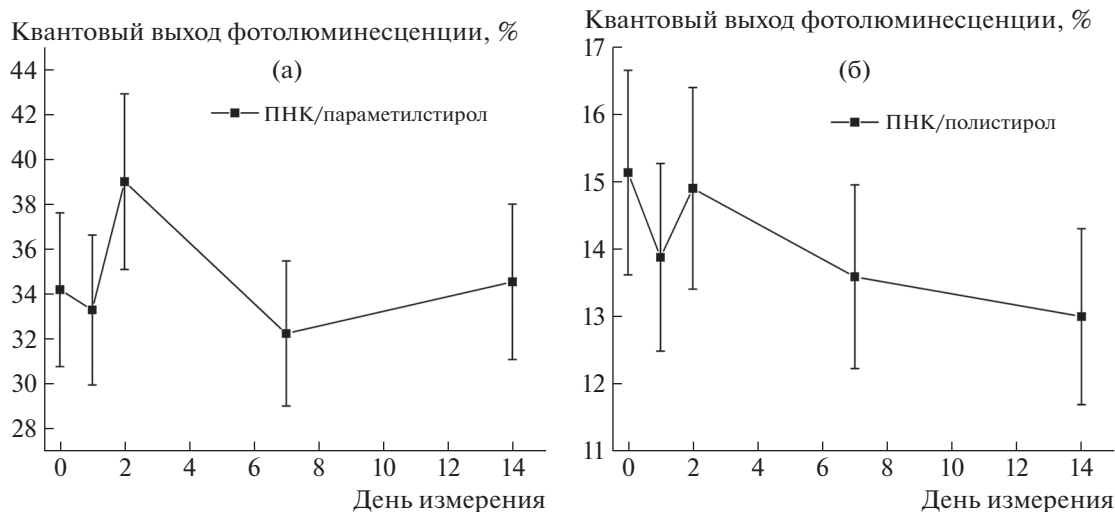


Рис. 4. Значение квантового выхода фотолюминесценции объемных композитных материалов на основе ПНК состава CsPbBr_3 и параметилстирола (а) и ПНК состава CsPbBr_3 и полистирола (б).

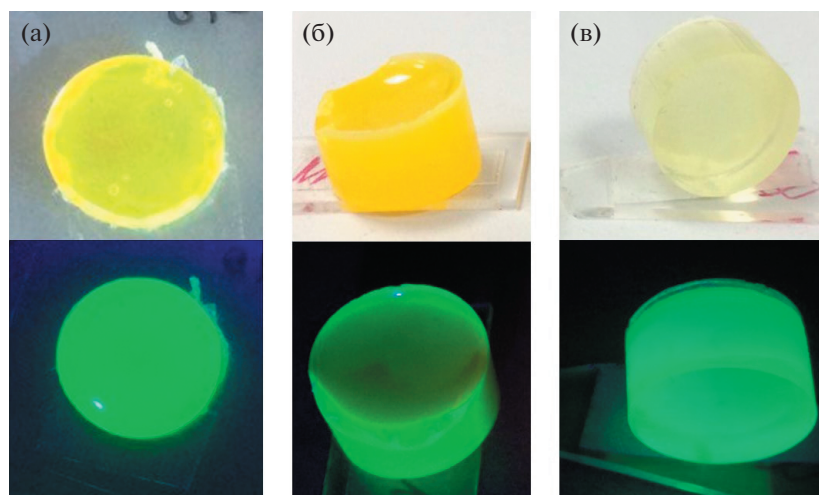


Рис. 5. Образец на основе ПНК и полистирола с размером 2 мм (а), образцы на основе ПНК и параметилстирола с характерным размером 10 мм и разной степенью прозрачности (б–в).

глощаться сцинтиллятором. Соответственно, чем выше степень прозрачности образцов, тем выше будет детектируемый сигнал с ФЭУ.

Далее, согласно первой методике, был изготовлен образец ПНК-1 с характерной толщиной 10 мм и объемной долей ПНК в объеме композита 1.0%. На основе анализа амплитудных характеристик сигнала от α -частиц была рассчитана величина световыхода в процентах от стандартного пластикового сцинтиллятора. Световыход от образца ПНК-1 равен 10% от контрольного образца. После чего, согласно второй методике, были изготовлены образцы ПНК-1PS, ПНК-2PS и ПНК-3PS с характерной толщиной 1, 2, 2 мм соответственно. Объемная доля ПНК в объеме образцов ПНК-1PS, ПНК-2PS и ПНК-3PS (без учета растворителя) составила 0.05, 0.08 и 0.17% соответственно. Для композита ПНК-1PS величина световыхода при облучении образца α -частицами составила 20% от контрольного образца. Для двух образцов ПНК-2PS и ПНК-3PS величина световыхода при облучении α -частицами составила порядка 10% от контрольного образца. Полученные результаты суммированы в табл. 1.

Можно предположить, что для получения сигнала с высокой амплитудой от ФЭУ достаточно толщины композита до 2 мм. Liuli Yang et al. [11] продемонстрировали, что тонкие пленки на основе ПНК состава CsPbVg_3 и полистирола толщиной от 0.1 до 0.6 мм позволяют детектировать сигнал при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В серии изготовленных образцов ПНК состава CsPbVg_3 и полистирола с характерной толщиной от нескольких мм до см при их облучении α -частицами от радиоактивного источника ^{241}Am с характерной энергией α -частиц порядка 4.6 МэВ были обнаружены сцинтилляции, однако, максимальный световыход исследуемых материалов составил порядка 20% относительно стандартного пластикового сцинтиллятора при объемной доле ПНК в композите до 1%. Изготовленные объемные образцы композитов различного состава с характерными размерами порядка 1–10 мм имеют стабильное значение квантового выхода ФЛ. Детектируемый сигнал напрямую зависит от доли ПНК в

Таблица 1. Измеренные характеристики композитных образцов на основе ПНК и полистирола

Образец	Используемая методика	Характерная толщина, мм	$\tau_{\text{ср}}$, нс	Квантовый выход ФЛ, %
ПНК-1	Первая	10.0	$23.8 \pm 0.6^*$	36.0 ± 3.6
ПНК-1PS	Вторая	1.0	10.1 ± 0.2	15.0 ± 1.5
ПНК-2PS		2.0	7.5 ± 0.2	65 ± 6.6
ПНК-3PS		2.0	11.0 ± 0.3	55 ± 5.5

* С учетом вторичной фотолюминесценции, связанной с характерными размерами образца и возникающей из-за переизлучения света в веществе.

композите и степени прозрачности образцов, что свидетельствует о высоком практическом потенциале описанных материалов как основы сцинтилляторов нового поколения для детекторов рентгеновского и гамма-излучения при условии улучшения методики изготовления композитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1413.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Sherkar T.S., Momblona C., Gil-Escrig L., et al.* // ACS Energy Lett. 2017. V. 2 (5). P. 1214–1222.
2. *Chen Q., Wu J., Ou X., et al.* // Nature. 2018. V. 561. P. 88–93.
3. *Cao F., Yu D., Ma W., et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 5183–5193.
4. *Wang L., Fu K., Sun R., et al.* // Nano-Micro Lett. 2019. V. 11. P. 52.
5. *He Y., Petryk M., Liu Z., et al.* // Nat. Photonics. 2021. V. 15. P. 36–42.
6. *Zhang F., Zhong H., Chen C., et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 4533–4542.
7. *Lakowicz J. R.* (Ed.) Principles of Fluorescence Spectroscopy. 2006. Boston: Springer.
8. *Gulevich D., Tkach A., Nabiev I., et al.* // Tech. Phys. 2023. V. 93. P. 256.
9. *Sultanova N.G., Kasarova S.N., Nikolov I.D.* // Opt. Quant. Electron. 2013. V. 45. P. 221–232.
10. *Mazza R.J.* // J. Chem. Educ. 1975. V. 52. P. 476.
11. *Yang L., Zhang H., Zhou M., et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 9203–9209.

Optical Properties of Composites Based on CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals and Polymer Matrices as Promising Components of Next-Generation Scintillation Detectors

A. A. Knysh¹*, V. V. Sosnovtsev¹, D. G. Gulevich¹, I. R. Nabiev^{1, 2}, and P. S. Samokhvalov¹

¹National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN-EA4682), Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France

*e-mail: knyshkikai@mail.ru

Received May 30, 2023; revised June 6, 2023; accepted June 12, 2023

Abstract—There is a growing demand for materials for detecting ionizing radiation, which has led to the expansion of research and development of new scintillators. Typically, classical scintillators are synthesized by crystallizing materials at high temperatures, and their photoluminescence (PL) is difficult to tune in the visible spectral range. Therefore, composite materials based on CsPbBr₃ perovskite nanocrystals (PNCs), which have a high average atomic number and a long charge-carrier diffusion length, are of particular interest and may be used for detecting ionizing radiation. Unlike bulk scintillators, PNCs are synthesized in solution at relatively low temperatures, with the PL tunable throughout the visible spectrum. The main problem limiting the widespread use of PNCs is their low stability upon contact with the environment. This study presents the results of experiments on the encapsulation of PNCs in a polystyrene matrix, the evaluation of the changes in the luminescence quantum yield (QY) over time, and the development of a technique for studying the amplitude characteristics of signals registered during the interaction of α -particles with composite materials based on CsPbBr₃ PNCs and polystyrene. The study has shown that composite samples based on PNCs and polystyrene retain a stable luminescence QY for two weeks. Using a ²⁴¹Am source with a characteristic α -particle energy of about 4.6 MeV and 60 γ -ray energy of 60 keV, the light output values were calculated for the samples studied. The maximum light output was 20% of that of the standard “fast” plastic scintillator (POPOP) at a volume fraction of PNCs in the composite of less than 1%, which indicates the prospect of PNCs as a basis for composite scintillators and their further use in X-ray diagnosis.

Keywords: luminescence, perovskite nanocrystals, CsPbBr₃, composite materials, polymer matrices, quantum yield