

**Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт  
з «фізики та астрономії»**

**КОНКУРСНА РОБОТА**

**на тему:**

**«Люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів  
перовскітів  $\text{CsPbBr}_3$  при низьких температурах»**

**ШИФР:**

**«Перовскіт»**

## АНОТАЦІЯ

Проведено дослідження спектрів рентгенолюмінесценції і сцинтиляційних характеристик кристалів  $\text{CsPbBr}_3$  з родини перовскітів в діапазоні температур 7-200 К. Встановлено, що при низьких температурах  $\text{CsPbBr}_3$  є дуже яскравим сцинтилятором зі швидким відгуком, що демонструє дуже коротку сталу часу загасання 1 нс при 7 К. Визначений світловий вихід становив  $109\,000 \pm 22\,000$  фот/МеВ при збудженні  $\alpha$ -частинками  $^{241}\text{Am}$ . Отримані результати свідчать про те, що  $\text{CsPbBr}_3$  є дуже перспективним сцинтиляційним матеріалом, який може конкурувати з комерційними аналогами у випадку криогенних застосувань. Крім цього, встановлена причина виникнення інтенсивної повільної компоненти, що спостерігається нижче від 70 К і є очевидним недоліком для застосування сцинтилятора, оскільки вона викликає післясвічення. В роботі продемонстровано, що відповідне випромінювання зумовлене домішками або центрами захоплення дефектів, що передбачає можливість усунення повільної компоненти шляхом оптимізації матеріалу з використанням удосконаленого процесу вирощування.

Встановлено залежність фізичних властивостей фероїків, зокрема, їхніх структурних і пружних параметрів, а також ширини забороненої зони від вибраного методу моделювання, зокрема, обмінно-кореляційного функціоналу у рамках теорії функціоналу густини. Проведена структурна оптимізація моделей кристалів перовскіту  $\text{CsPbBr}_3$  в трьох структурних фазах та проаналізовано структурну стійкість оптимізованих структур. Для всіх вибраних кристалічних структур розраховано зонно-енергетичні діаграми.

**Ключові слова:** сцинтиляції, світловий вихід, час загасання, люмінесценція, детектори іонізаційного випромінювання, перовскіт, криогенні застосування, теорія функціоналу густини, LDA, GGA-PBE, GGA-PBESol

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	4
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛОЇДНИХ ПЕРОВСКІТІВ. ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ.....	5
1.1 Аналіз перспектив практичного застосування кристалів CsPbBr <sub>3</sub> в ролі сцинтиляторів .....	5
1.2 Моделювання структури і фізичних властивостей кристалів CsPbBr <sub>3</sub> .....	6
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	8
2.1 Методика отримання спектрів рентгенолюмінесценції.....	8
2.2 Методика розрахунку електронної структури .....	9
РОЗДІЛ 3. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ПЕРОВСКІТІВ CsPbBr <sub>3</sub> . СТРУКТУРНА ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ПЕРОВСКІТІВ.....	10
3.1 Люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів перовскітів CsPbBr <sub>3</sub> при низьких температурах.....	10
3.2 Оптимізація геометрії структури та зонна структура перовскітів CsPbBr <sub>3</sub> .....	19
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	27

## ВСТУП

У сучасній сонячній енергетиці особливо популярні органічно-неорганічні перовскіти родини  $ABX_3$ , у яких А – органічний катіон, наприклад, група метиламонію  $CH_3NH_3$ . Кристали типу  $CsPbX_3$ , (де  $X = Cl, Br, I$ ) є ще привабливішими, оскільки вони менш схильні до структурної деградації [1]. Перовскіти стали перспективними матеріалами для фотоелектричних застосувань завдяки їхнім оптимальним оптоелектронним властивостям і композиційній гнучкості. Однак ці властивості важливі і для застосування в інших областях. Оскільки сцинтиляційний вихід світла обернено пропорційний до ширини забороненої зони, то за відсутності термічного гасіння вузькозонні галогенідні перовскіти повинні забезпечити теоретичну світловіддачу, удвічі вищу від тієї, що спостерігається у кращих сучасних сцинтиляторах [2]. Саме це спонукало нас дослідити спектри рентгенолюмінесценції і сцинтиляційні характеристики кристалів  $CsPbBr_3$  у температурному діапазоні 7-200 К.

Наші зусилля також спрямовані на пошук нових галогенідних перовскітних матеріалів з використанням комп'ютерного моделювання, зокрема, високопродуктивного методу теорії функціоналу густини (DFT), хоча раніше такі методи застосовували або до суто неорганічних перовскітів, або до обмеженого числа гібридних перовскітних структур. Помітний прогрес спостерігається також у моделюванні властивостей та пошуку серед перовскітів нових мультифероїків, зокрема, за рахунок зменшення обчислювальної вартості моделювання таких систем. Моделювання у межах DFT у поєднанні з високопропускними методами та стратегіями «зворотного проектування», як ніколи, є дуже перспективними для виявлення сегнетоелектричних феромагнетиків, що демонструють великий лінійний магнітоелектричний ефект уже при кімнатній температурі [3].

## РОЗДІЛ 1.

### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГАЛОЇДНИХ ПЕРОВСКІТІВ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

#### 1.1 Аналіз перспектив практичного застосування кристалів CsPbBr<sub>3</sub> в ролі сцинтиляторів

Ідея використання неорганічних галоїдних перовскітів для сцинтиляційного детектування є актуальною протягом тривалого часу, відколи вперше була виявлена швидка та інтенсивна рентгенолюмінесценція екситонів у CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) при низьких температурах [4]. Однак, світловий вихід монокристалічних сцинтиляторів при кімнатній температурі виявився дуже низьким (<500 фот/MeV) [5], що робить застосування таких матеріалів як сцинтиляторів при кімнатній температурі необґрунтованим. Дослідження у цьому напрямі отримали свіжий імпульс, коли в шаруватих органічних металогалогенідах (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> було виявлено субнаносекундний сцинтиляційний розпад з відносним світловиходом 11 % NaI-Tl (5500 фот/MeV) при кімнатній температурі [6]. Таке просування у розробленні детекторів випромінювання на основі гібридних органічних галогенідів металів спричинило неабияке натхнення на проведення подальших досліджень. Згодом великий світловий вихід, відповідно 9000 фот/MeV і 14000 фот/MeV, був виявлений в інших шаруватих органічних галогенідах металів – в (EDBE)PbCl<sub>4</sub> (EDBE = 2,2'-етилендіоксин) - бі(етиламін)) [7] та (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbBr<sub>3</sub> [8], що засвідчило неабиякий потенціал застосування цих матеріалів як сцинтиляційних детекторів. Широкі дослідження у цій галузі та просування у науковий обіг нанокристалів CsPbX<sub>3</sub> привели останнім часом до важливого технологічного прориву – розроблення високочутливих сцинтиляційних екранів для цифрової рентгенографії [9] та появи органічних сцинтиляторів, наповнених наночастинками [10]. Отож, сполуки з родини галогенідних перовскітів, які вже не раз вражали науковців своїми різноманітними

властивостями, виявляють усе нові особливості, які матимуть глибокий вплив на ті галузі науки і техніки, в основі яких лежить застосування сцинтиляційних детекторів [11].

Усі перелічені досягнення викликали відновлення зацікавлення сцинтиляційними властивостями неорганічних галогенідних перовскітів [2, 12]. Незважаючи на це, нещодавно було зроблено висновок, що через низький вихід світла при кімнатній температурі досліджувані кристали «не мають реальних практичних перспектив як сцинтилятори» [13]. Очевидно, що цитовані науковці залишили поза своєю увагою широке поле криогенного застосування сцинтиляційних детекторів, оскільки цей представник галогенідних перовскітів потенційно може перевершити інші сцинтилятори при низьких температурах.

## **1.2 Моделювання структури і фізичних властивостей кристалів CsPbBr<sub>3</sub>**

Як вже згадувалося вище, структурні, електронні та оптичні властивості кристалів CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I та F) широко досліджувалися експериментально. Також значна увага приділяється вивченню цих матеріалів методами комп'ютерного моделювання. Попередні теоретичні дослідження структурних та електронних властивостей кристалів CsPbBr<sub>3</sub> проведені за допомогою емпіричного методу сильного зв'язку [14] та теорії функціоналу густини (DFT) в наближенні локальної густини (LDA) [15], узагальненого градієнта в параметризації Пердью-Бурке-Ернцгергофа (GGA(PBE)) [16-17] та модифікованим Бекке-Джонсоном методом (GGA(mBJ)) [15, 16] з попередньою геометричною оптимізацією структури. Під оптимізацією структурної геометрії розуміють пошук таких параметрів ґратки системи і координат атомів, за яких система володіє найменшим значенням повної енергії. Отримана в ході оптимізації структура системи описує її у вільному стані, наприклад у вакуумі або розрідженому ідеальному газі, за абсолютного нуля температури. При цьому слід пам'ятати, що за абсолютного нуля ядра атомів здійснюють квантові рухи,

які приводять до того, що параметри реальної структури (довжини зв'язків та міжатомні валентні кути) можуть дещо відрізнятися від параметрів структури, яка відповідає мінімуму енергії на ППЕ.

Слід враховувати, що структури  $\text{CsPbX}_3$  чутливі до температури, тобто існують у різних фазах при різних температурах. Відомо, що за температури, нижчої за  $88^\circ\text{C}$ , кристал  $\text{CsPbBr}_3$  володіє орторомбічною симетрією. При підвищенні температури його структура перетворюється на тетрагональну ( $88^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$ ), і далі – у кубічну ( $T > 130^\circ\text{C}$ ) [15, 17-19]. Узгодження і точність DFT розрахунків щодо експериментально вимірених параметрів для перовскітів важлива, оскільки виявлений значний потенціал таких матеріалів для застосування в сонячних батареях та світлодіодах [20]. Відомо, що точність DFT розрахунків сильно залежить від вибору обмінно-кореляційного функціонала. Наприклад, ширина забороненої зони  $\text{CsPbBr}_3$  суттєво відрізняється за даними останніх розрахунків на основі DFT, з істотними відхиленнями від експериментальних значень (повідомляється про розраховані значення енергетичних щілин в діапазоні 1,7–4,53 еВ [15, 16, 20], тоді як експериментальні значення становлять  $\sim 2,3$  еВ [19, 22-23] для всіх фаз). На додаток до цих відхилень, такі дослідження порівнюють лише один або два обмінно-кореляційні потенціали і, переважно, не розглядають усі три температурно-залежні кристалічні фази  $\text{CsPbBr}_3$  [15]. Таким чином, все ще актуальним залишається проведення всебічного теоретичного дослідження таких матеріалів з порівнянням адекватності різних обмінно-кореляційних потенціалів для усіх кристалічних фаз.

## РОЗДІЛ 2.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1 Методика отримання спектрів рентгенолюмінесценції

Кристал  $\text{CsPbBr}_3$  вирощували методом Бріджмена зі стехіометричної суміші  $\text{CsBr}$  і  $\text{PbBr}_2$ . Зразки з розмірами  $5 \times 5 \times 1,5 \text{ мм}^3$ , що використовувалися у вимірюваннях, були вирізані зі злитка і відполіровані. Для вимірювання люмінесценції зразок поміщали в гелієвий кріостат з замкнутим циклом, оснащений кріокулером DE-202A (Advanced Research Systems) і регулятором температури Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.). Стаціонарна рентгенолюмінесценція збуджувалася рентгенівським апаратом УРС-55А з трубкою з  $\text{Cu}$ -антикатодом, що працює при 55 кВ і 10 мА. Спектри випромінювання реєстрували за допомогою спектрографа MDR-12 з спектральним розділенням 1 нм і фотопомножувача Hamamatsu H9305, чутливого в діапазоні довжин хвиль 200 - 700 нм.

Криві загасання сцинтиляцій кристалів вимірювали на лінії В16 синхротрона Діамант (Великобританія) з використанням монохроматичного пучка  $X$ -променів з енергією 14 кеВ. Вимірювання проводили у режимі, придатному для проведення дослідів з часовим розділенням [24] з тривалістю рентгенівських імпульсів  $\Delta t = 60 \text{ пс}$  і проміжками між ними 250 нс. Зразок приклеювали срібною пастою до тримача гелієвого кріостата замкненого циклу (Oxford Instruments). Контролер стабілізував температуру в кріостаті, використовуючи контур зворотного зв'язку PID з кремнієвим діодом як сенсором температури і резистивним нагрівачем. Кріостат обладнаний алюмінізованим вікном Mylar товщиною 0,2 мм, прозорим для  $X$ -випромінювання 14 кеВ. Крізь це вікно пучок  $X$ -випромінювання діаметром  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  з густиною потоку  $\sim 10^9 \text{ фот}/(\text{с} \cdot \text{мм}^2)$  опромінював зразок, розміщений під  $45^\circ$  до вхідного випромінювання, тоді як люмінесценцію реєстрували в режимі відбивання під кутом  $45^\circ$  через кварцове вікно. Випромінювання реєстрували за

допомогою детектора ID100 в діапазоні 400-900 нм і модуля PICO Harp 300 у режимі скорельованої по часу лічби фотонів.

Для визначення сцинтиляційного світлового виходу як функції температури використовували методику лічби фотонів, детально описану в роботі [25]. Зразок монокристала приєднували до мідного тримача зразка з джерелом  $^{241}\text{Am}$ , розміщеним за зразком. Потім усе разом поміщали всередину протічного гелієвого кріостата. Світло сцинтиляцій реєстрували за допомогою фотопомножувача 9124A (Electron Tube Enterprises).

## 2.2 Методика розрахунку електронної структури

Для реалізації методик квантово-хімічних обчислень на основі теорії функціоналу електронної щільності створено чимало прикладних обчислювальних пакетів, серед яких PWscf (Quantum-Espresso), який дозволяє використовувати наближення LDA, GGA і гібридні функціонали обмінно-кореляційної взаємодії.

Для геометричної оптимізації використовували алгоритм розрахунку BFGS (Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно), якість конвергенції була на рівні «fine». Щодо електронних властивостей, використовували псевдопотенціал «OTFG ultrasoft» із значенням енергії відсікання на рівні 800 eV. Для дослідження структурних властивостей застосовано обмінно-кореляційні функціонали узагальненого градієнта в параметризації Пердю-Бурке-Ернцергофа (GGA(PBE)) та за схемою Пердю-Бурке-Ернцергофа, модифікованою для твердих тіл (GGA (PBEsol)). Оскільки структура містить свинець, що належить до важких елементів, також було враховано спіно-орбітальну взаємодію (SOC) в розрахунку DFT для точнішого опису електронного спектру.

### РОЗДІЛ 3.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ CsPbBr<sub>3</sub>. СТРУКТУРНА ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ЗОННО- ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ПЕРОВСКІТІВ

### 3.1 Люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів CsPbBr<sub>3</sub> при низьких температурах

Використання матеріалів як сцинтиляторів залежить від їхньої здатності перетворювати високоенергетичне збудження у видиме випромінювання. Люмінесценція є завершальним етапом у ланцюзі процесів трансформації енергії, і тому дослідження властивостей люмінесценції є істотними. Тому представлення отриманих результатів доцільно розпочати з рис. 1, на якому наведені температурні залежності спектрів рентгенолюмінесценції кристала CsPbBr<sub>3</sub>, виміряні при стаціонарному рентгенівському збудженні у діапазоні температур від 12 до 170 К.

Результати цих вимірювань показують, що спектри рентгенолюмінесценції цього монокристала істотно залежать від температури. Два піки випромінювання при 535 і 545 нм виникають при зниженні температури нижче від 200 К. Далі охолодження зразка приводить до поступового підвищення інтенсивності піків і викликає «червоне» зміщення піка при 535 нм і «блакитне» зміщення піка при 545 нм, так що нижче від 70 К вони зливаються в єдину смугу з максимумом при 538 нм. Подальше охолодження приводить до «червоного» зміщення цієї смуги внаслідок поступового послаблення високоенергетичного піка. Крім цього, при  $T < 70$  К у спектрах люмінесценції кристала CsPbBr<sub>3</sub> виникає нова широка смуга емісії при 570 нм. Ця широка смуга демонструє дуже швидке зростання інтенсивності з охолодженням. Внаслідок цього при  $T = 12$  К в спектрах люмінесценції кристала можна виокремити лише пік при 535 нм і широку смугу при 565 нм.

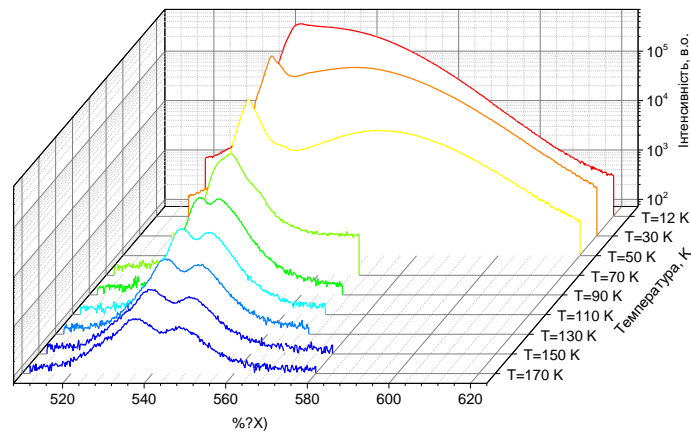


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції кристала  $\text{CsPbBr}_3$ , виміряні при різних температурах (зауважимо, що інтенсивність представлена в логарифмічному масштабі з метою кращої візуалізації).

Відомо, що інтенсивність люмінесценції об'ємних кристалів, вирощених з розплаву або розчину, змінюється на порядки залежно від методу вирощування [26] і зазнає термічного гасіння при  $T > 200$  К [27-30]. У попередніх вимірюваннях об'ємних монокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  виявлено три смуги випромінювання при 533, 548 і 573 нм [29-32] при  $T < 10$  К. Високоенергетичний пік люмінесценції в околі 533 нм, що спостерігався у монокристалах  $\text{CsPbBr}_3$  при низьких температурах, одноставно приписують емісії вільних екситонів [4, 27, 28, 31-33].

Виявлений нами пік при 545 нм може бути віднесений до випромінювання екситонів, зв'язаних з галоїдною вакансією, як стверджувалося в [12, 33]. Інтенсивність цієї смуги виявляє яскраво виражену степеневу залежність від інтенсивності збудження, характерну для екситонних процесів [34]. Тому вона часом спостерігається при низькій інтенсивності збудження, а далі зливається з короткохвильовим піком при зростанні інтенсивності збудження [35]. Цей ефект у поєднанні з тепловим зміщенням може бути причиною того, що інформація про положення цієї смуги випромінювання у різних публікаціях дещо відрізняється: 540 [33], 543 [28] та 548 нм [35].

Слід зазначити, що ми спостерігали лише один високоенергетичний пік в спектрах люмінесценції нижче від 70 К, що ускладнює розмежування вільних екситонів від зв'язаних екситонів. Довгохвильова смуга люмінесценції, яка спостерігалася при низькій температурі в спектрах випромінювання монокристалів  $\text{CsPbBr}_3$ , отриманих з розплаву [29], [30], [32], є значно слабшою в кристалах, вирощених з розчину [28]. Важливо відзначити, що жодної емісії у цій області не спостерігали у нанокристалах  $\text{CsPbBr}_3$ . Беручи до уваги, що кількість дефектів менша у кристалах, вирощених з розчину, і є ще меншою в нанокристалах, цю смугу доцільно пов'язати з локалізованими екситонами. Встановлено, що це випромінювання зумовлене перенесенням енергії від екситонів [32], але точна природа центрів захоплення усе ще вимагає вивчення.

Далі ми вивчали сцинтиляційну кінетику  $\text{CsPbBr}_3$  в низькотемпературному діапазоні з використанням імпульсного рентгенівського збудження. Слід зазначити, що криві загасання, виміряні при збудженні  $X$ -променями, зазвичай відрізняються від тих, що спостерігаються при оптичному збудженні. Ця різниця пояснюється тим, що  $X$ -промені спричиняють появу іонізаційних треків з високою щільністю заряджених частинок, які потім переносять енергію збудження на донорно-акцепторні пари і екситони. Рис. 2 демонструє складний характер змін, що спостерігаються з охолодженням у кривих загасання сцинтиляцій у кристалі  $\text{CsPbBr}_3$ . При вищих температурах криві загасання проявляють чітку неекспоненціальну кінетику, що свідчить про накладання кількох випромінювальних процесів [36]. Навпаки, при низьких температурах (<40 К) кінетика виглядає як моноекспоненціальна зі значним внеском фону. До особливостей кривих загасання в  $\text{CsPbBr}_3$  можна віднести: а) швидку зміну пікової інтенсивності імпульсу люмінесценції при охолодженні та б) виникнення фону нижче від 70 К, що свідчить про дуже повільний процес рекомбінації. Ці особливості можуть бути пов'язані з супутніми змінами спектрів рентгенолюмінесценції кристала (див. Рис. 1). Перша корелює з

загальним підвищенням інтенсивності випромінювання, що спостерігається для піків при 535 і 545 нм. Слід визнати, що ці дві смуги спричиняють швидке наносекундне загасання в імпульсі люмінесценції. Друга особливість узгоджується зі зростанням довгохвильової смуги випромінювання, що має сталу часу загасання у мікросекундному діапазоні [30], [32]. Тому доцільно приписати фон, що спостерігається в кривих загасання сцинтиляцій в CsPbBr<sub>3</sub> нижче 70 К, дуже повільному радіаційному розпаду екситонів, звільнених з пасток.

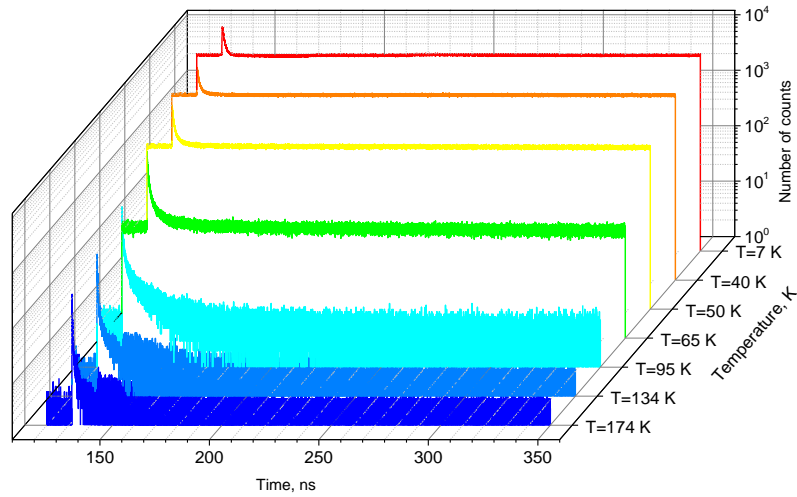


Рис. 2. Криві загасання рентгенолюмінесценції, виміряні в кристалі CsPbBr<sub>3</sub> при зміні температури від 214 до 7 К. Люмінесценція збуджувалася імпульсами синхротронного випромінювання ( $E = 14$  кеВ) тривалістю 60 пс.

Для отримання кількісних характеристик температурної залежності кінетики люмінесценції в CsPbBr<sub>3</sub> ми апроксимували криві загасання з використанням суми двох експонент і константи:

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + y_0, \quad (1)$$

де  $y_0$  є фоном,  $A_{1,2}$  і  $\tau_{1,2}$  – амплітуди і константи часу загасання двох компонент випромінювання, відповідно. Зауважимо, що апроксимація біекспоненціальною

функцією широко застосовується для аналізу кривих загасання люмінесценції в напівпровідниках загалом [24], [37], а також в органічних [38], [39] і неорганічних перовскітах [40], [41]. Ми дійшли висновку, що дві експоненти і сталий фон забезпечують адекватне представлення отриманих кривих загасання в широкому діапазоні температур [12]. Тим не менш, нижче від 40 К цілком достатньо використовувати для апроксимації одну експоненту. При цьому якість підгонки не змінюється, що відображає близькість значення  $R^2$  (0,9867 для двох компонент та 0,9868 для однієї), Це свідчить про те, що тільки один випромінювальний канал дає внесок у швидку складову свічення кристала. Параметри підгонки для кристала  $\text{CsPbBr}_3$  відображені на рис. 3 як функції температури.

Аналіз цих залежностей дає змогу виявити додаткові деталі та тенденції у температурній еволюції кінетики люмінесценції кристалів  $\text{CsPbBr}_3$ , які досить істотно відрізняються від тих, що стосуються нанокристалів. У літературі дві компоненти емісії наноструктур у напівпровідниках відносять до розпаду так званих світлих і темних екситонів [42-44]. Подібна модель нещодавно була використана для інтерпретації температурної залежності кінетики люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbX}_3$  [40]. Ми спробували застосувати цю модель для опису вимірної зміни сталої часу загасання з температурою в об'ємному кристалі  $\text{CsPbBr}_3$ . Однак наша спроба консолідованої підгонки температурних залежностей обох констант загасання не вдалася. Підгонка дає принаймні одну нефізичну (негативну) швидкість розпаду, що свідчить про неадекватність моделі. Тоді стало зрозуміло, що невдалий результат загалом був очікуваним. У спектрах люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbBr}_3$  домінує тільки смуга випромінювання вільних екситонів завдяки ефекту квантового обмеження [45], що дозволяє розрізнити внесок світлих і темних станів екситонів у криві загасання [40]. Навпаки, сумарна кінетика загасання для об'ємного кристала, виміряна по всьому спектру люмінесценції, зумовлена

суперпозицією декількох емісійних процесів, які не можуть бути ізольованими, що робить моделювання кінетики загасання неможливим у рамках цієї моделі.

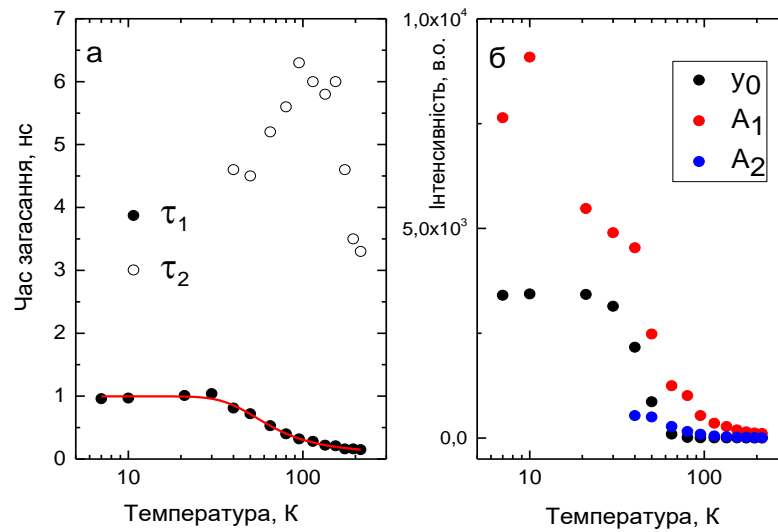


Рис. 3. Температурні залежності часів загасання (а) і амплітуд з врахуванням фону (б), отримані при апроксимації кривих загасання  $\text{CsPbBr}_3$  сумою двох експоненційних функцій (1). Суцільна лінія на залежності (а) показує найкращий варіант підгонки температурної залежності швидкої сталої загасання  $\tau_1=f(T)$  з використанням моделі термічно активованого переходу над енергетичним бар'єром (2). Найкращими параметрами підгонки для  $\tau_1=f(T)$  є:  $\tau_0=1.0\pm 0.01$  нс,  $K=12.8\pm 1.6\times 10^9$  с<sup>-1</sup>,  $\Delta E=15\pm 1$  меВ.

Проте, є можливість ідентифікувати кілька компонент в імпульсі люмінесценції, які можуть бути віднесені до конкретних каналів загасання. Як видно з рис. 4, перша стала часу загасання поступово зростає з охолодженням, але нижче від 30 К вона залишається на рівні  $\tau_1=1$  нс. Амплітуда цієї складової також дуже різко зростає з охолодженням, як показано на рис. 5. Ця температурна залежність швидкості загасання є досить типовою для емісії, зумовленої процесами термічно активованого звільнення збуджених станів [46], [47]. Тому ми приписуємо цю компоненту загасання випромінюванню локалізованих екситонів. Температурна залежність швидкого часу розпаду  $\tau_1(T)$

може бути змодельована з використанням відомого виразу для термічно активованого безвипромінювального процесу як

$$1/\tau_1(T) = 1/\tau_0 + K \exp(-\Delta E/kT), \quad (2)$$

де  $\tau_0$  – стала часу загасання люмінесценції при  $T=0$  К – ймовірність деактивації,  $\Delta E$  – термічна енергія активації, а  $k$  – стала Больцмана. Найкраще узгодження з даними, наведеними на рис. 3а, дає значення  $\Delta E=15\pm 1$  МеВ, що добре узгоджується з енергією LO фононів в  $\text{CsPbBr}_3$  [31]. У рамках розглянутої моделі це значення відповідає кількості енергії, необхідної для делокалізації екситонів.

При вищій температурі, коли зв'язані екситони можуть покинути центр локалізації внаслідок термічної активації, можливий випромінювальний розпад вільних екситонів [47, 48]. Це також корелює з появою другої компоненти розпаду ( $\tau_2$ ) і відокремленим короткохвильовим піком випромінювання в спектрах люмінесценції. Отже, ця компонента загасання може бути віднесена до емісії вільних екситонів. Дуже повільна емісія, що проявляється нижче від 70 К, як стійкий фон на кривих загасання, обумовлена випромінювальною рекомбінацією носіїв, захоплених пастками. Таким чином, локалізовані і вільні екситони випромінюють швидко, а захоплені на дефектах або домішках збудження рекомбінують повільно за допомогою термічного механізму звільнення. Останній ефект значно посилюється в об'ємних кристалах, де вільні екситони можуть рухатися на великі відстані, поки не натраплять на центр захоплення, на відміну від наноструктур, де дифузія екситона мало ймовірна внаслідок ефекту квантового обмеження. Тим не менш, внесок повільної компоненти є незначним вище 100 К, коли у випромінювальному розпаді екситонів у кристалі  $\text{CsPbBr}_3$  домінує швидке субнаносекундне випромінювання.

Результати цих експериментів показали, що  $\text{CsPbBr}_3$  демонструє швидкий сцинтиляційний відгук при збудженні X-променями при низьких температурах

[12]. Для оцінки ефективності  $\text{CsPbBr}_3$  як сцинтилятора важливо оцінити його світловий вихід. Світловий вихід отримують шляхом порівняння сцинтиляційного відгуку досліджуваного кристала з еталонним сцинтилятором при вимірюванні в ідентичних експериментальних умовах. Ми припустили, що ефективність збору світла експериментальної установки, яка використовується для вимірювань, є сталим параметром, що визначається геометричними факторами, ідентичними в обох випадках. Як еталонний сцинтилятор у цих вимірюваннях ми використовували  $\text{LYSO-Ce}$ , відомий своїм високим світловим виходом (34 000 фот/MeV) і коротким часом загасання (33 нс), причому обидва ці параметри змінюються незначно при охолодженні [49, 50]. Оцінка сцинтиляційного світлового виходу ґрунтується на вимірюванні амплітудних спектрів при збудженні  $\alpha$ -частинками як функції температури. Через низьку глибину проникнення, енергія альфа-частинок повністю поглинається тонкими зразками, отже, сцинтиляційний світловий вихід може бути оцінений шляхом порівняння виміряних світлових виходів еталонного сцинтилятора і кристалів, скоригованих на різницю спектральної чутливості фотоприймача [51].

Рис. 4а демонструє амплітудний спектр, виміряний при 7 К. Інтенсивний сигнал в області низьких амплітуд зумовлений сцинтиляціями, що виникають внаслідок взаємодії з низькоенергетичними гамма-квантами ( $E=60$  кеВ,  $^{241}\text{Am}$ ). Пік при вищих значеннях амплітуд, який має форму гаусіана, відноситься до  $\alpha$ -частинок з енергією 5,5 МеВ, випромінених джерелом  $^{241}\text{Am}$  і зареєстрованих кристалом  $\text{CsPbBr}_3$ . Положення центра піка пропорційне до амплітуди сцинтиляційного відгуку кристала, так що його можна використовувати для вимірювання температурної залежності сцинтиляційного світлового виходу, як показано на рис. 4б. Сцинтиляційний відгук чітко реєструється, якщо зразок охолоджений до температури, нижчої за 200 К. З урахуванням світлового виходу  $\text{LYSO-Ce}$ , що дорівнює 34 000 фот/MeV, ми визначили, що світловий вихід  $\text{CsPbBr}_3$  становить  $109\,000 \pm 22\,000$  фот/MeV при температурі 7 К.

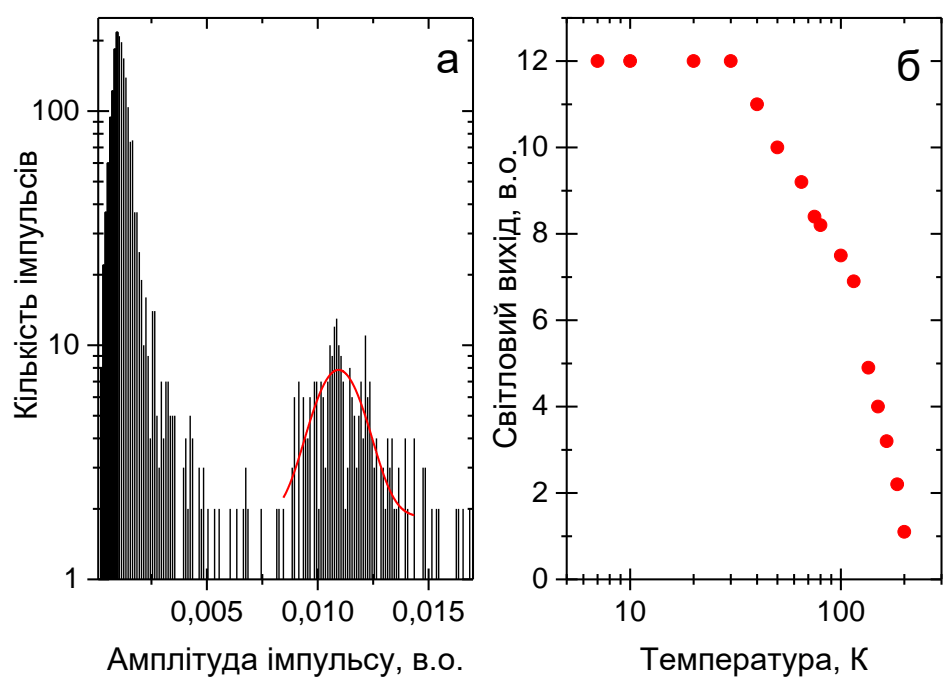


Рис. 4. а) Амплітудні спектри сцинтиляцій, збуджених  $\alpha$ -частинками від  $^{241}\text{Am}$  у  $\text{CsPbBr}_3$  при 7 К. Розподіл висоти імпульсів, що відповідають сцинтиляційному відгуку, обумовленому  $\alpha$ -частинками, апроксимується гаусіанами (червона лінія). б) Температурна залежність світлового виходу для  $\text{CsPbBr}_3$  при збудженні  $\alpha$ -частинками ( $^{241}\text{Am}$ ).

Відносно висока похибка зумовлена невизначеністю спектральної чутливості фотоприймача та похибкою у визначенні піка в амплітудних спектрах. Доречно зауважити, що теоретична оцінка, зроблена на основі припущенням про відсутність термічного гасіння, враховуючи підхід [52], передбачає сцинтиляційний вихід світла  $\text{CsPbBr}_3$  118 000 фот/МеВ. Така близькість експериментальних результатів з теоретичними оцінками є дуже обнадійливою і надає додаткової ваги зробленим висновкам.

### 3.2 Оптимізація геометрії структури та зонна структура перовскітів CsPbBr<sub>3</sub>

З метою вибору методу моделювання для точного визначення структурних параметрів, електронних властивостей, зокрема, ширини забороненої зони проведено порівняння фізичних властивостей кристалів CsPbBr<sub>3</sub> з використанням найдоступніших на сьогодні обмінно-кореляційних функціоналів в межах теорії функціоналу густини. Всі розрахунки представлено для трьох кристалічних фаз CsPbBr<sub>3</sub>, які, як відомо, залежать від температури. Їхні кристалічні структури наведено на рис. 5.

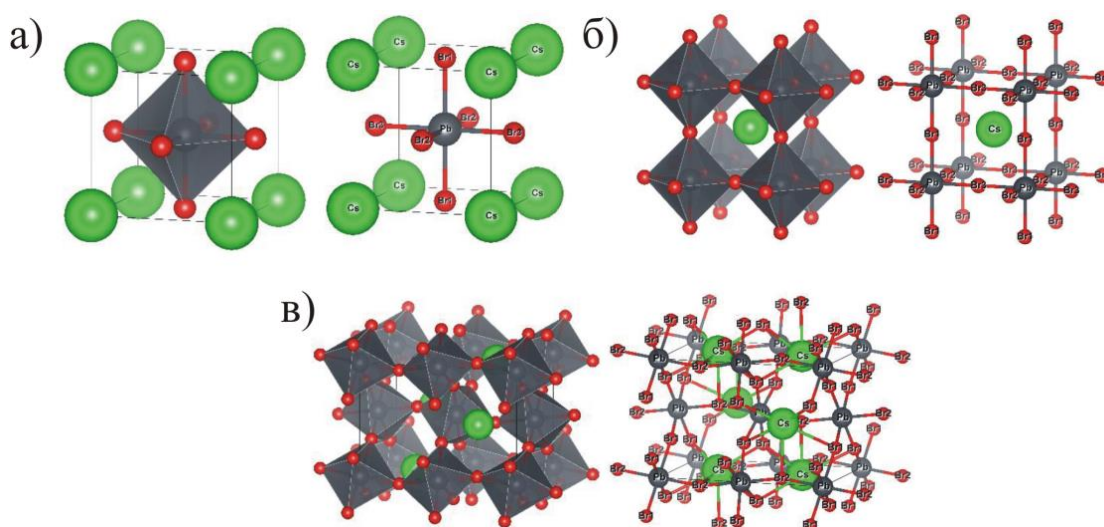


Рис. 5. Кристалічна структура кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбічної (в) фаз CsPbBr<sub>3</sub>.

Для встановлення рівноважної структури досліджуваних кристалів спершу проведено пошук параметрів ґратки, при яких повна енергія системи буде мінімальною. Структурні параметри для кубічної (група симетрії  $Pm\bar{3}m$ ), орторомбічної ( $Pnma$ ) і тетрагональної ( $P4mm$ ) фаз кристала CsPbBr<sub>3</sub>, розраховані з використанням різних наближень, наведено в таблиці 1. Розраховані параметри ґратки для всіх фаз перовскіту CsPbBr<sub>3</sub> з використанням методу GGA(PBE) є більшими порівняно з отриманими експериментальним

шляхом [18], тоді як при використанні методу LDA бачимо зменшення структурних параметрів порівняно з даними експерименту.

Використання наближення GGA(PBEsol) дає результати, найближчі до експериментальних, порівняно з іншими методами [53]. Також наші результати добре узгоджуються з даними попередніх теоретичних робіт [17]. Для повноти дослідження структурної орієнтації в кристалічних фазах CsPbBr<sub>3</sub> також розраховані довжини зв'язку між атомами та кути між зв'язками в кристалах, які наведені в таблиці 2.

Таблиця 1. Порівняння структурних параметрів ґратки для кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз кристала CsPbBr<sub>3</sub>, розрахованих з використанням різних наближень

CsPbBr <sub>3</sub>	Параметри			
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
LDA				
Кубічна фаза	5,770			192,340
Тетрагональна фаза	8,011		11,328	726,987
Орторомбічна фаза	8,561	12,187	8,514	888,306
GGA (PBE)				
Кубічна фаза	5,995			215,496
Тетрагональна фаза	8,327		12,142	841,913
Орторомбічна фаза	8,494	11,873	8,353	842,394
GGA (PBEsol)				
Кубічна фаза	5,867			201,954
Тетрагональна фаза	8,108		11,906	782,696
Орторомбічна фаза	8,346	11,499	8,163	783,408

Таблиця 2. Довжини зв'язків та кути між зв'язками для різних фаз CsPbBr<sub>3</sub>, розраховані з використанням різних наближень

Параметри	Кубічна фаза		Тетрагональна фаза		Орторомбічна фаза		
LDA							
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	3,05	Pb-Br1	2,95	Pb-Br1	3,08	
	Cs-Br	4,32	Pb-Br2	2,93	Pb-Br2	3,08	
	Cs-Pb	5,08			Cs-Pb	5,04	
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60	Cs-Br-Br	60,1	Cs-Br1-Br2	46,3	
	Br-Pb-Br	90	Br-Pb-Br	90	Br1-Pb-Br2	90,1	
	Pb-Cs-Br	35,3	Pb-Cs-Br	35,2	Pb-Cs-Br1	85,7	
Pb-Cs-Br2					92,7		
Параметри	Кубічна фаза		Тетрагональна фаза		Орторомбічна фаза		
GGA (PBE)							
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2,998	Pb-Br1	3,028	Pb-Br1	3,06	
	Cs-Br	4,239	Pb-Br2	3,035	Pb-Br2	3,09	
	Cs-Pb	5,192			Cs-Pb	5,28	
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60	Cs-Br-Br	61,8	Cs-Br1-Br2	47,94	
	Br-Pb-Br	90	Br-Pb-Br	90	Br1-Pb-Br2	89,38	
	Pb-Cs-Br	35,264	Pb-Cs-Br1	Pb-Cs-Br1	35,315	Pb-Cs-Br1	90,67
				Pb-Cs-Br2	35,588		
				Pb-Cs-Br3	36,095	Pb-Cs-Br2	85,6
GGA (PBEsol)							
Довжина зв'язку (Å)	Pb-Br	2,934	Pb-Br1	2,963	Pb-Br1	3,00	
	Cs-Br	4,149	Pb-Br2	2,976	Pb-Br2	3,02	
	Cs-Pb	5,081			Cs-Pb	4,85	
Кут між зв'язками (°)	Cs-Br-Br	60	Cs-Br-Br	61,704	Cs-Br1-Br2	53,31	
	Br-Pb-Br	90	Br-Pb-Br	90	Br1-Pb-Br2	89,66	
	Pb-Cs-Br	35,264	Pb-Cs-Br1	Pb-Cs-Br1	35,297	Pb-Cs-Br1	91,14
				Pb-Cs-Br2	35,649	Pb-Cs-Br2	87,4

Для отримання детальної інформації про електронні структури кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз  $\text{CsPbBr}_3$  проведено оцінку зонно-енергетичної структури досліджуваних об'єктів за допомогою декількох функціоналів (LDA, GGA(PBEsol), GGA(PBE), GGA(umBJ), GGA(EV), GGA(mBJ) та GGA(nmBJ)).

Зонні діаграми кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз кристала описано вздовж високосиметричних точок першої зони Бріллюена:  $X \rightarrow R \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R$ ,  $Z \rightarrow A \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow Z \rightarrow R \rightarrow X \rightarrow \Gamma$  та  $\Gamma \rightarrow Z \rightarrow T \rightarrow Y \rightarrow S \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow R$  відповідно, де вершина валентної зони (ВВЗ) розміщена на рівні 0 еВ для всіх наближень.

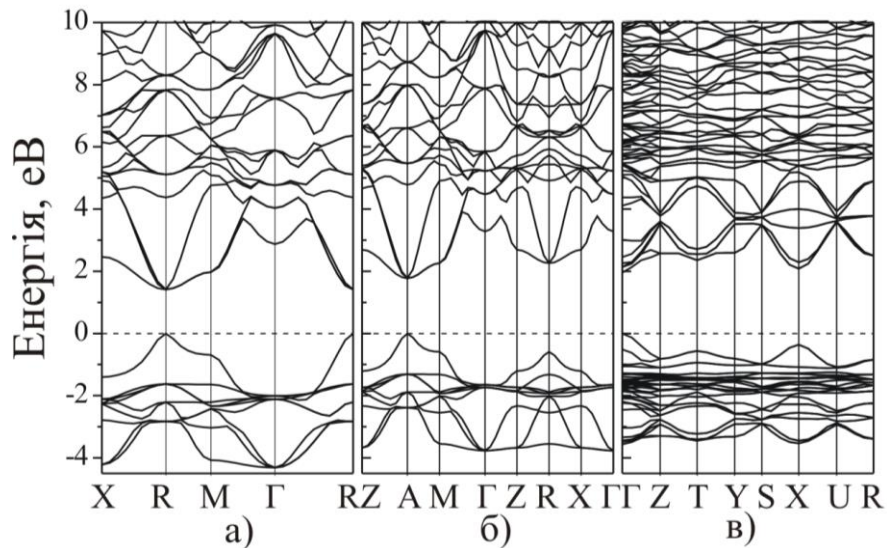


Рис. 6. Зонно-енергетична структура кубічної (а), тетрагональної (б) та орторомбічної (в) фази кристала  $\text{CsPbBr}_3$ .

Для високотемпературної кубічної фази  $\text{CsPbBr}_3$  розрахунки зонної структури (рис. 6 а) показали, що ВВЗ та дно зони провідності (ДЗП) розташовані в точці  $R$  і формують пряму заборонену зону. Розрахунки показали, що ширина забороненої зони ( $E_g$ ) становить 1,59; 1,79; 2,10; 1,41; 2,26; 2,66 та 2,00 еВ для методів LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(nmBJ), та схеми GGA(umBJ) відповідно. Для врахування

впливу важкого свинцю на електронну структуру  $\text{CsPbBr}_3$  було також проведено розрахунки з включенням ефекту спіно-орбітальної взаємодії (COB) для точного опису зонно-енергетичних структур. Спостерігається кардинальна зміна в електронному спектрі завдяки COB ефекту, який приводить до зменшення ширини забороненої зони (0,64; 0,61; 0,99; 0,67; 1,53; 1,81 та 1,04 еВ відповідно). Розрахунки зонних діаграм, проведені за допомогою наближень LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol) та GGA(umBJ) з врахуванням ефекту COB, привели до суттєвого заниження значень. Значення ширини забороненої зони узгоджуються з результатами попередніх теоретичних розрахунків [22]. Значення ширини забороненої зони, отримані за допомогою схем GGA(mBJ), GGA(nmBJ) та GGA(EV), становлять 2,26; 2,66 та 2,10 еВ, відповідно. Енергетична щілина, розрахована з використанням методу GGA(mBJ) без врахування COB (2,26 еВ), є найближчим значенням до експериментально вимірюваного (2,36 і 2,32 еВ [22, 23]). Значення  $E_g$ , отримані за допомогою наближень GGA(mBJ) та GGA(nmBJ) з врахуванням COB, становлять 1,53 та 1,81 еВ відповідно, що добре узгоджується з експериментальними даними.

ВВЗ та ДЗП тетрагональної фази кристала  $\text{CsPbBr}_3$  розташовані в точці А (рис.6 б) з прямими енергетичними щілинами, ширина яких складає 1,38; 1,77; 1,92; 1,67; 2,22; 2,35 та 1,74 еВ без врахування COB для LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA (mBJ), GGA(nmBJ) та GGA(umBJ), відповідно. Врахування ефекту COB приводить до зменшення ширини забороненої зони до 0,37; 0,56; 1,01; 0,39; 1,50; 1,69 та 0,97 еВ відповідно. Порівняння з експериментальними даними не було проведене, оскільки, на сьогоднішній день, не існує експериментально визначених значень  $E_g$  для тетрагональної фази кристала  $\text{CsPbBr}_3$ . Порівняння з даними попередніх теоретичних розрахунків показує задовільне узгодження для  $E_g$  [14, 21].

З рис. 6 в бачимо, що ВВЗ та ДВЗ орторомбічної фази перовскіту  $\text{CsPbBr}_3$  за кімнатної температури розташовується у точці  $\Gamma$  і пряма ширина  $E_g$  становить приблизно 1,65; 2,20; 2,16; 1,96; 2,44; 2,58 та 2,03 еВ без впливу COB

для LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(nmBJ) та GGA(umBJ) відповідно. Значення  $E_g$  після врахування COB становить 0,71; 0,84; 1,24; 0,67; 1,62; 1,82 та 1,04 еВ для LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(nmBJ) та GGA(umBJ), відповідно. Значення фундаментальних енергетичних переходів для орторомбічної фази кристала зменшуються на 0,94; 0,94; 0,92; 1,01; 1,18; 0,76 та 0,99 еВ відповідно. Отримані результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з результатами попередніх даних [16, 19]. Ширина забороненої зони, отримана з допомогою методів GGA(mBJ), GGA(nmBJ) та GGA(EV) без врахування COB, становить 2,44; 2,58 та 2,16 еВ, відповідно, що добре узгоджується з експериментально визначеними значеннями [54]. При врахуванні ефекту COB, значення  $E_g$ , отримані за допомогою GGA(mBJ) та GGA(nmBJ), становлять 1,62 та 1,82 еВ відповідно, що також добре узгоджується з експериментальними даними.

Узагальнюючи отримані результати теоретичних розрахунків, бачимо, що значення ширини забороненої зони для кубічної фази CsPbBr<sub>3</sub>, отримане з використанням функціоналу GGA(mBJ), дещо вище, ніж для тетрагональної фази CsPbBr<sub>3</sub>, і дещо нижче, ніж для орторомбічної фази CsPbBr<sub>3</sub> внаслідок зміни параметрів ґратки тетрагональної та орторомбічної фаз перовскіту, в яких ширина забороненої зони визначається не тільки електронегативністю складових елементів, але і об'ємом ґратки [21].

Результати розрахунків показали, що значення  $E_g$  для кубічної фази кристала CsPbBr<sub>3</sub> (2,26 еВ), розраховане з використанням потенціалу GGA(mBJ), знаходиться між значеннями, отриманими для тетрагональної (2,20 еВ) та орторомбічної (2,44 еВ) фаз CsPbBr<sub>3</sub>, оскільки об'єм комірки тетрагональної фази CsPbBr<sub>3</sub> менший, ніж кубічної та орторомбічної фаз кристала. Значення  $E_g$  для тетрагональної фази кристала CsPbBr<sub>3</sub>, отримані з використанням інших функціоналів, також були дещо нижчими, ніж для кубічної та орторомбічної кристалічних фаз.

## ВИСНОВКИ

У цій роботі ми визначили час загасання сцинтиляцій і світловий вихід кристалів CsPbBr<sub>3</sub> при охолодженні до 7 К і виявили, що при низьких температурах CsPbBr<sub>3</sub> є дуже яскравим сцинтилятором зі швидким відгуком, що демонструє дуже коротку сталу часу загасання 1 нс при 7 К. Визначений світловий вихід становив  $109\,000 \pm 22\,000$  фот/ MeV при збудженні  $\alpha$ -частинками <sup>241</sup>Am.

Ці результати свідчать, що CsPbBr<sub>3</sub> є дуже перспективним сцинтиляційним матеріалом, який може конкурувати з комерційними аналогами у випадку криогенних застосувань [12]. Це стосується не тільки експериментів з фізики частинок, де широко використовуються криогенні сцинтилятори [55], але й космічних місій та ядерної медицини, у яких криогенні температури є доступними, що дає змогу використати переваги такого сцинтилятора. Ці переваги можуть компенсувати додаткові зусилля, необхідні для реалізації низькотемпературних умов для роботи сцинтиляційних детекторів. На сьогодні інтенсивна повільна компонента, що спостерігається нижче від 70 К, є очевидним недоліком для застосування сцинтилятора, оскільки вона викликає післясвічення. Однак, оскільки нами встановлена причина такого випромінювання, яка зумовлена домішками або центрами захоплення дефектів, є очевидним, що існують можливості для усунення цього випромінювання за допомогою поліпшення якості матеріалу [56].

Проведено дослідження структурних та електронних властивостей кубічної, тетрагональної та орторомбічної фаз кристала CsPbBr<sub>3</sub>, в межах теорії функціонала густини. Структурні параметри та електронний спектр перовскіту CsPbBr<sub>3</sub> розраховано з використанням різних обмінно-кореляційних функціоналів: LDA, GGA(PBE), GGA(EV), GGA(PBEsol), GGA(mBJ), GGA(nmBJ), GGA(umBJ) без і з врахуванням спин-орбітальної взаємодії.

Аналіз результатів розрахунків параметрів ґратки показує, що використання наближення GGA(PBEsol) є найоптимальнішим для розрахунку структури кристалів CsPbBr<sub>3</sub>. При врахуванні ефекту спін-орбітальної взаємодії у розрахунках, було виявлено, що зонно-енергетичні діаграми, обчислені методами GGA(mBJ) та GGA(nmBJ), добре узгоджуються з експериментальними результатами. Усі кристалічні фази CsPbBr<sub>3</sub> володіють прямими забороненими зонами в точках *R*, *A* та *Г*. Електронні стани іона Cs не впливають істотно на ДЗП або ВВЗ, а лише на параметри ґратки, і відповідно, на величину ширини забороненої зони. Результати наших розрахунків показують, що три кристалічні фази CsPbBr<sub>3</sub> мають подібні властивості, що вказує на широкий діапазон температурних режимів роботи цього матеріалу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] R. J. Sutton, G. E. Eperon, L. Miranda, E. S. Parrott et al., *Adv. Enrg. Mat.* 6, 1502458 (2016).
- [2] C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 65, 1977-1997 (2018). DOI:10.1109/tns.2018.2840160
- [3] J. Varignon, N.C. Bristowe, E. Bousquet, P. Ghosez et al., *Phys. Sci. Rev.* 5, 20190069 (2019).
- [4] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, С. В. Мягкота та ін., *Укр. фіз. журн.* 38, 1012-1015 (1993).
- [5] M. Kobayashi, K. Omata, S. Sugimoto et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research A* 592, 369– 373 (2008). DOI:10.1016/j.nima.2008.04.079
- [6] K. Shibuya, M. Koshimizu, H. Murakamiet et al., *Jap. J. Appl. Phys.* 43, L1333-L1336 (2004). DOI: 10.1143/JJAP.43.L1333
- [7] M. D. Birowosuto, D. Cortecchia, W. Drozdowski et al., *Sci. Reports* 6, 37254-9 (2016). DOI: 10.1038/srep37254
- [8] N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada et al., *Sci. Reports* 7, 14754 (2017). DOI:10.1038/s41598-017-15268-x
- [9] Q. Chen, J. Wu, X. Ou et al., *Nature* 561, 88-93 (2018). DOI: 10.1038/s41586-018-0451-1
- [10] M. Gandini, I. Villa, M. Beretta et al., *Nature Nanotechnology* (2020). DOI: 10.1038/s41565-020-0683-8
- [11] M. Sytnyk, S. Deumel, S. F. Tedde et al., *Appl. Phys. Lett.* 115, 190501 (2019). DOI:10.1063/1.5125999
- [12] M. Rudko, V. Kolomiets, V. Kapustianyk, R. Gamernyk, V. Mykhaylyk, in print *J. Phys. Stud.* 25(1), 12 (2021).
- [13] F. Maddalena, L. Tjahjana, A. Xie et al., *Cryst.* 9, 88 (2019). DOI:10.3390/cryst9020088

- [14] Chang Y. H. J. Korean Phys. Soc. 44, 889–893 (2004).
- [15] M. Ahmad, G. Rehman, L. Ali, M. Shafiq et al., J. Alloys Compd. 705, 828–839 (2017)
- [16] R. A. Jishi, O. B. Ta, A. A. Sharif, J. Phys. Chem. C 118, 28344–28349 (2014).
- [17] Hamid M. Ghaithan, Zeyad A. Alahmed, Saif M. H. Qaid et al., ACS Omega 5, 7468–7480 (2020).
- [18] C. K. Moller, Mater. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 32, 1–27 (1959).
- [19] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im et al., Cryst. Growth Des. 13, 2722–2727 (2013).
- [20] J. Shi, S. Yun, Counter Electrodes Dye-sensitized Perovskite Sol. Cells. 2, 487–509 (2018).
- [21] I. E. Castelli, J. M. García-Lastra, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, APL Mater. 2, 081514 (2014).
- [22] Q. A. Akkerman, S. G. Motti, A. R. Srimath Kandada, E. Mosconi et al., J. Am. Chem. Soc. 138, 1010–1016 (2016).
- [23] Y. Li, J. Duan, H. Yuan, Y. Zhao, B. He, Q. Tang, Sol. RRL 2, 1800164 (2018).
- [24] V. B. Mykhaylyk, H. Kraus, L. Bobb, R. Gamernyk and K. Koronski, Scientific Reports 9, 5274 (2019). DOI:10.1038/s41598-019-41768-z
- [25] V. B. Mikhailik and H. Kraus, Rad. Meas. 49, 7-12 (2013). DOI:10.1016/j.radmeas.2012.12.014
- [26] C. C. Stoumpos and M. G. Kanatzidis, Accounts of Chemical Researches 48, 2791–2802 (2015). DOI:10.1021/acs.accounts.5b00229
- [27] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters et al., Cryst. Growth Design 13, 2722–2727 (2013). DOI:10.1021/cg400645t
- [28] A. Xie, T. H. Nguyen, C. Hettiarachchi et al., J. Phys. Chem. C 122, 16265–16273 (2018). DOI:10.1021/acs.jpcc.8b03622
- [29] T. M. Demkiv, S. V. Myagkota, T. Malyi et al., J. Lumin. 198, 103-107 (2018). DOI:10.1016/j.jlumin.2018.02.021

- [30] M. Dendebera, Ya. Chornodolsky, R. Gamernyk et al., *J. Lumin.* 225, 117346 (2020). DOI:10.1016/j.jlumin.2020.117346
- [31] И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, М. Г. Мацько, *Физика твердого тела* 23, 1263-1266, (1981).
- [32] K. Nitsch, V. Hamplov'а, M. Nikl et al., *Chem. Phys. Lett.* 258, 518-522 (1996). DOI:10.1016/0009-2614(96)00665-3
- [33] M. Sebastian, J. A. Peters, C. C. Stoumpos et al., *Phys. Review B* 92, 235210 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.235210
- [34] I. Pelant and J. Valenta, *Lumin. Spect. of Semiconductors*, Oxford: Oxford University Press, (2012).
- [35] X. Lao, Z. Yang, Z. Su et al., *Nanoscale* 10, 9949–9956 (2018). DOI:10.1039/c8nr01109e
- [36] T. Makino, M. Watanabe, T. Hayashi and M. Ashida, *Phys. Review B* 57, 3714-3717 (1998). DOI:10.1103/physrevb.57.3714
- [37] A. M. Hartel, S. Gutsch and D. Hiller, *Phys. Review B* 87, 035428 (2013). DOI:10.1103/physrevb.87.035428
- [38] V. S. Chirvony, S. González-Carrero, S. Suarez et al., *J. Phys. Chem. C* 121, 13381 (2017). DOI:10.1021/acs.jpcc.7b03771
- [39] V. B. Mykhaylyk, H. Kraus and M. Saliba, *Mat. Horizons* (2019). DOI:10.1039/c9mh00281b
- [40] L. Chen, B. Li, C. Zhang et al., *Nano Lett.* 18, 2074–2080 (2018). DOI:10.1021/acs.nanolett.8b00184
- [41] J. Ramade, L. M. Andriambarijaona, V. Steinmetz et al., *Nanoscale* 6393-6401, 10 (2018). DOI:10.1039/c7nr09334a
- [42] O. Labeau, P. Tamarat and B. Lounis, *Phys. Review Lett.* 90, 257404 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.257404
- [43] M. S. Gaponenko, A. A. Lutich, N. A. Tolstik et al., *Phys. Review B* 82, 125320

- (2010). DOI: 10.1016/j.physe.2013.04.018
- [44] D. G. Kim, H. Yokota, K. Shimura and M. Nakayama, *Phys. Chem.* 15, 21051-21057 (2013). DOI: 10.1039/c3cp54012j
- [45] B. T. Diroll, G. Nedelcu, M. V. Kovalenko, and R. D. Schaller, *Advance. Func. Mat.* 3, 1606750 (2017). DOI: 10.1002/adfm.201606750
- [46] M. Califano, A. Franceschetti and A. Zunger, *Nano Lett.* 5, 2360-2364 (2005). DOI: 10.1021/nl051027p
- [47] C. Wei, X. Chen, D. Li et al., *Sci. Reports* 6, 33890 (2016). DOI: 10.1038/srep33890
- [48] O. Brandt, J. Ringling, K. H. Ploog, et al., *Phys. Review B* 58, R15977-R15980 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R15977
- [49] D. N. ter Weele, D.R. Schaart and P. Dorenboss, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 62, 727-731 (2015). DOI: 10.1109/TNS.2015.2431295
- [50] S. Blahuta, A. Bessière, B. Viana, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 60, 3134-3141 (2013). DOI: 10.1109/TNS.2013.2269700
- [51] V. B. Mikhailik, S. Henry, H. Kraus et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 583, 350-356 (2007). DOI: 10.1016/j.nima.2007.09.020
- [52] Mikahilik, V.B. & Kraus, H., *Phys. Stat. Sol. B* 247, 1583-1599 (2010). DOI: 10.1038/s41598-020-65672-z
- [53] В. Коломієць, В. Капустяник, М. Коваленко, Тези доповідей Міжнародної конференції ЄВРИКА-2020, жовтень 2020 р. – Львів, Україна. – С. С19.
- [54] L. Zhang, Q. Zeng, K. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 3752–3758 (2017).
- [55] V A. M. Dubovik, Yu. Ya. Vostretsov, B. V. Grinyov et al., *Acta Phys. Polonica A* 117, 15-19 (2010). DOI: 10.12693/APhysPolA.117.15
- [56] H. Zhang, X. Liu, J. Dong et al., *Cryst. Growth and Design* 17, 6426–6431 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01086