ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ПЕРОВСКІТІВ CsPbBr₃ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

М. Рудко^{1,2} , В. Коломієць², В. Капустяник² , Р. Гамерник² , В. Михайлик³

¹Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

²Фізичний факультет,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна

³Джерело синхротронного випромінювання Діамант, Гарвел,
Дідкот, OX11 0DE, Великобританія

(Отримано 12 листопада 2020 р.; в остаточному вигляді — 18 грудня 2020 р.; прийнято до друку — 18 січня 2021 р.;
опубліковано онлайн — 23 лютого 2021 р.)

Досліджено спектри рентгенолюмінесценції та сцинтиляційних характеристик кристалів CsPbBr₃ із родини перовскітів у діапазоні температур 7–200 К. Установлено, що за низьких температур CsPbBr₃ є дуже яскравим сцинтилятором зі швидким відгуком, що демонструє коротку сталу часу загасання 1 нс за 7 К. Визначений світловий вихід становив $109\,000 \pm 22\,000$ фот/МеВ під час збудження α -частинками ²⁴¹Am. Отримані результати свідчать про те, що CsPbBr₃ є дуже перспективним сцинтиляційним матеріалом, який може конкурувати з комерційними аналогами у криогенних застосуваннях. Крім цього, установлено причину виникнення інтенсивної повільної компоненти, що спостерігається нижче від 70 К і є очевидним недоліком для застосування сцинтилятора, оскільки вона викликає післясвітіння. У роботі продемонстровано, що відповідне випромінювання зумовлене домішками або центрами захоплення дефектів, що передбачає можливості усунення повільної компоненти оптимізацією матеріалу з використанням удосконаленого процесу вирощування.

Ключові слова: сцинтиляції, світловий вихід, час загасання, люмінесценція, детектори йонізаційного випромінювання, перовскіт, криогенні застосування.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.1201>

I. ВСТУП

Вивчення галогенідних перовскітів має доволі тривалу й цікаву історію. Перші дослідження фотопровідності в CsPbX₃ (X = Cl, Br або I), проведені в 1958 р. [1], виявили в них поведінку, притаманну напівпровідникам. Низка досліджень структури, оптичних та люмінесцентних властивостей, опублікованих протягом півстоліття, демонструвала стійке, але виключно академічне зацікавлення цими матеріалами [2–5]. Різку зміну спостерігаємо тільки протягом останнього десятиліття внаслідок зростання зацікавлення кристалами з родини галогенідних перовскітів, що зумовлено швидким розвитком технологій створення твердотільних фотоелектричних приладів на основі гібридних органічних галогенідів металів — матеріалів із загальною формулою MAPbX₃, де MA — метиламін CH₃NH₂, X = Cl, Br або I [6, 7]. Стало очевидним, що чудові фізичні властивості перовскітів, як-от: толерантність їхніх оптичних та електронних характеристик до структурних дефектів, зробили їх популярними для різних оптоелектронних застосувань. Зокрема, надзвичайно високий квантовий вихід фотолюмінесценції цих матеріалів є незамінним для створення ефективних світловипромінювальних пристроїв і лазерів [8, 9], тоді як висока ефективність перетворення світла у фотострум — основа для їхнього застосування як фотоприймачів [10].

Ідея використання швидкого радіаційного розпаду екситонів, що спостерігається в галогенідних перов-

скітах, для сцинтиляційного детектування є актуальною протягом тривалого часу, відколи вперше була виявлена швидка та інтенсивна рентгенолюмінесценція екситонів у CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) за низьких температур [11]. Однак світловий вихід монокристалічних сцинтиляторів за кімнатної температури виявився дуже низьким (< 500 фот/МеВ) [12], що робить застосування таких матеріалів як сцинтиляторів за такої температури необґрунтованим. Дослідження в цьому напрямі отримали свіжий імпульс, коли в шаруватих органічних металогалогенідах (C₆H₁₃N₃)₂PbI₄ було виявлено субнаносекундний сцинтиляційний розпад із відносним світловиходом 11 % NaI–Tl (5500 фот/МеВ) за кімнатної температури [13]. Таке просування в розробленні детекторів випромінювання на основі гібридних органічних галогенідів металів викликало неабияке нахнення на проведення цих досліджень. Згодом великий світловий вихід, відповідно 9000 фот/МеВ і 14000 фот/МеВ, був виявлений в інших шаруватих органічних галогенідах металів — в (EDBE)PbCl₄ (EDBE = 2,2'-етилендіоксин) — бі(етиламіні) [14] та (C₆H₅C₂H₄NH₂)₂PbBr₃ [15], що засвідчило про неабиякий потенціал застосування цих матеріалів як сцинтиляційних детекторів. Широкі дослідження в цій галузі та просування в науковий обіг нанокристалів CsPbX₃ привели останнім часом до важливого технологічного прориву — розроблення високочутливого сцинтиляційного екрана для цифрової рентгенографії [16] та появи органічних сцинтиляторів, напов-

нених наночастинками [17]. Отож, сполуки з родини галогенідних перовскітів, що 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 [18].

Усі перелічені досягнення відновили зацікавлення сцинтиляційними властивостями неорганічних галогенідних перовскітів. Зазначимо, що сцинтиляційний вихід світла обернено пропорційний до ширини забороненої зони. Це означає, що за відсутності термічного гасіння вузькозонні галогенідні перовскіти повинні забезпечити теоретичну світловіддачу, удвічі вищу від тієї, що спостерігається у кращих сучасних сцинтиляторах [19]. Незважаючи на це, нещодавно зроблено висновок, що через низький вихід світла за кімнатної температури кристали «не мають практичних перспектив як сцинтилятори» [20]. Очевидно, що цитовані науковці залишили поза увагою широке поле кріогенного застосування сцинтиляційних детекторів, оскільки представник галогенідних перовскітів потенційно може перевершити інші сцинтилятори за низьких температур, отже, було б справедливо виправити це упущення. Саме це обґрунтування спонукало нас дослідити спектри рентгенолюмінесценції та сцинтиляційні характеристики кристалів CsPbBr_3 у температурному діапазоні 7–200 К.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристал CsPbBr_3 вирощували методом Бріджмена зі стехіометричної суміші CsBr і PbBr_2 . Зразки з розмірами $5 \times 5 \times 1.5 \text{ мм}^3$, що використовували у вимірюваннях, були вирізані зі злитка й відполіровані. Для вимірювання люмінесценції зразок поміщали в гелієвий кріостат із замкнутим циклом, оснащений кріокулером DE-202A (Advanced Research Systems) і регулятором температури Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.). Стаціонарну рентгенолюмінесценцію збуджували рентгенівським апаратом УРС-55А з трубкою з Cu антикатодом, що працює за 55 кВ і 10 мА. Спектри випромінювання реєстрували за допомогою спектрографа MDR-12 зі 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 Х-променів 14 кеВ. Вимірювали в режимі, придатному для проведення дослідів із часовим розділенням [21], із 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 й резистивним нагрівачем. Кріостат обладнаний алюмінізованим вікном Mylar товщиною 0.2 мм, прозорим для Х-випромінювання

14 кеВ. Крізь це вікно пучок Х-випромінювання діаметром $1 \times 1 \text{ мм}^2$ із густиною потоку 109 фот/(с·мм²) опромінював зразок, розміщений під кутом 45° від напрямку вхідного випромінювання, тоді як люмінесценцію реєстрували в режимі відбивання під кутом 45° через кварцове вікно. Випромінювання реєстрували за допомогою детектора ID100 в діапазоні 400–900 нм і модуля PICO Harp 300 в режимі скорельованої за часом лічби фотонів.

Для визначення сцинтиляційного світлового виходу як функції температури використовували методику багатофотонної лічби. Зразок монокристала приєднували до мідного тримача зразка з джерелом ^{241}Am , розміщеним за зразком. Відтак усе разом поміщали всередину протічного гелієвого кріостата. Світло сцинтиляцій реєстрували за допомогою фотопомножувача 9124A (Electron Tube Enterprises, Великобританія). Для вимірювань та аналізу даних використовували методику багатофотонної лічби, детально описану в роботі [22].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

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. Представлення отриманих результатів доцільно розпочати з рис. 1, на якому наведені температурні залежності спектрів рентгенолюмінесценції кристала CsPbBr_3 , виміряні під час стаціонарного рентгенівського збудження в діапазоні температур від 12 до 170 К.

Результати цих вимірювань показують, що спектри рентгенолюмінесценції цього монокристала істотно залежать від температури. Два піки випромінювання на 535 і 545 нм виникають під час зниження температури нижче від 200 К. Далі охолодження зразка приводить до поступового підвищення інтенсивності піків і викликає «червоне» зміщення піка на 535 нм і «блакитне» зміщення піка в 545 нм, так що нижче від 70 К вони зливаються в єдину смугу з максимумом на 538 нм. Подальше охолодження приводить до «червоного» зміщення цієї смуги внаслідок поступового зменшення високоенергетичного піка. Крім цього, за $T < 70 \text{ К}$ у спектрах люмінесценції кристала CsPbBr_3 виникає нова широка смуга емісії на 570 нм. Ця широка смуга випромінювання демонструє дуже швидке зростання інтенсивності з охолодженням. Унаслідок цього за $T = 12 \text{ К}$ в спектрах люмінесценції кристала можна виокремити лише пік на 535 нм і широку смугу на 565 нм.

Відомо, що інтенсивність люмінесценції об'ємних кристалів, вирощених із розплаву або розчину, змінюється на порядки залежно від методу вирощування [23] і зазнає термічного гасіння за $T > 200 \text{ К}$ [24–27]. У попередніх вимірюваннях об'ємних монокристалів CsPbBr_3 виявлено три смуги випромінювання

за 533, 548 і 573 нм [4, 5, 26, 27] за $T < 10$ К. Ви-сокоенергетичний пік люмінесценції в околі 533 нм, що спостерігався в монокристалах CsPbBr₃ за низь-

ких температур, одноставно приписують емісії віль-них екситонів [4, 5, 11, 24, 25, 28].

Рис. 1. (Кольоровий онлайн.) Спектри рентгенолюмінесценції CsPbBr₃, виміряні за різних температур (зауважимо, що інтенсивність зображена в логарифмічному масштабі з метою кращої візуалізації)

Fig. 1. (Color online.) X-ray luminescence spectra of CsPbBr₃ measured at different temperatures (note that the intensity is presented in the logarithmic scale for better visualization)

Рис. 2. (Кольоровий онлайн.) Криві загасання рентгенолюмінесценції, виміряні в кристалі CsPbBr₃ за зміни температури від 214 до 7 К. Люмінесценцію збуджували імпульсами синхротронного випромінювання ($E = 14$ кеВ) тривалістю 60 пс

Виявлений пік за 545 нм можна віднести до випро-мінювання екситонів, зв'язаних із галоїдною вакансі-єю, як стверджувалося в [28]. Інтенсивність цієї смуги виявляє яскраво виражену степеневу залежність від інтенсивності збудження, характерну для екситон-них процесів [29]. Тому іноді її спостерігають за низь-

кої інтенсивності збудження, а далі вона зливається з короткохвильовим піком зі зростанням інтенсивно-сті збудження [30]. Цей ефект у поєднанні з тепловим зміщенням може бути причиною того, що інформа-ція про положення цієї смуги випромінювання в рі-зних публікаціях дещо відрізняється: 540 [28], 543 [25]

та 548 нм [30]. Зазначимо, що ми спостерігали лише один високоенергетичний пік у спектрах люмінесценції нижче від 70 К, що ускладнює розмежування вільних екситонів від зв'язаних. Довгохвильова смуга люмінесценції, що спостерігалася за низьких температур у спектрах випромінювання монокристалів CsPbBr_3 , отриманих із розплаву [5, 26, 27], значно слабша в кристалах, вирощених із розчину [25]. Важливо зазначити, що жодної емісії щодо цього не спостерігали в нанокристалах CsPbBr_3 . Беручи до уваги, що кількість дефектів менша у кристалах, вирощених у розчині, і ще менша в нанокристалах, цю смугу доцільно пов'язати з локалізованими екситонами. Установлено, що це випромінювання зумовлене перенесенням енергії від екситонів [5], але точна природа центрів захоплення все ще вимагає дослідження.

Далі ми вивчали сцинтиляційну кінетику CsPbBr_3 у низькотемпературному діапазоні з використанням імпульсного рентгенівського збудження. Зазначимо, що криві загасання, виміряні під час збудження Х-променями, зазвичай відрізняються від тих, що спостерігаються за оптичного збудження. Ця різниця легко пояснюється тим, що Х-промені спричиняють появу йонізаційних треків із високою щільністю заряджених частинок, які потім переносять енергію збудження на донорно-акцепторні пари й екситони. Рис. 2 демонструє складний характер змін, що спостерігаються з охолодженням у кривих загасання сцинтиляцій у кристалі CsPbBr_3 . За вищих температур криві загасання проявляють чітку неекспоненціальну кінетику, що свідчить про накладання кількох випромінювальних процесів [31]. Навпаки, за низьких температур (< 40 К) кінетика виглядає як моноекспоненціальна зі значним внеском фону. До особливостей кривих загасання в CsPbBr_3 можна віднести: а) швидку зміну пікової інтенсивності імпульсу люмінесценції під час охолодження та б) виникнення фону нижче від 70 К, що свідчить про дуже повільний процес рекомбінації. Ці особливості можуть бути пов'язані зі супутніми змінами спектрів рентгенолюмінесценції кристала (див. рис. 1). Перша корелює із загальним підвищенням інтенсивності випромінювання, що спостерігається для піків за 535 і 545 нм. Потрібно 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 в мікросекундному діапазоні [5, 27]. Тому доцільно приписати фон, що спостерігається в кривих загасання сцинтиляцій у CsPbBr_3 нижче від 70 К, до дуже повільного радіаційного розпаду екситонів, звільнених із пасток.

Для отримання кількісних характеристик температурної залежності кінетики люмінесценції в CsPbBr_3 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 й константи часу загасання двох компонент випромінювання від-

повідно. Зауважимо, що апроксимацію біекспоненціальною функцією широко застосовують для аналізу кривих загасання люмінесценції в напівпровідниках загалом [21, 32], а також в органічних [33, 34] і неорганічних перовскітах [35, 36]. Ми дійшли висновку, що дві експоненти і сталий фон забезпечують адекватне зображення отриманих кривих загасання в широкому діапазоні температур. Проте 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 CsPbBr_3 зображені на рис. 3 як функції температури.

Аналіз цих залежностей дає змогу виявити додаткові деталі та тенденції в температурній еволюції кінетики люмінесценції кристалів 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 [37–39]. Подібна модель нещодавно була використана для інтерпретації температурної залежності кінетики люмінесценції нанокристалів CsPbX_3 [35]. Ми спробували застосувати цю модель для опису виміряної зміни сталої часу загасання з температурою в об'ємному кристалі 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 CsPbBr_3 домінує тільки смуга випромінювання вільних екситонів завдяки ефекту квантового обмеження [40], що дозволяє розрізнити внесок світлих і темних станів екситонів у криві загасання [35]. 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 межах цієї простої моделі.

Проте є змога ідентифікувати кілька компонентів імпульсу люмінесценції, які можуть бути віднесені до конкретних каналів загасання. Як впливає з рис. 3, перша стала часу загасання поступово зростає з охолодженням, але нижче від 30 К вона залишається на рівні $\tau_1 = 1$ нс. Амплітуда цього складника також дуже різко зростає з охолодженням, як показано на рис. 4. Ця температурна залежність швидкості загасання є досить типовою для емісії, зумовленої процесами термічно активованого звільнення збуджених станів [41, 42]. 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 безвипромі-

нювального процесу як:

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

де τ_0 — стала часу загасання люмінесценції за $T = 0$ К — ймовірність деактивації, ΔE — 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 у CsPbBr_3 [4]. У межах розглянутої моделі це значення відповідає кількості енергії, необхідної для делокалізації екситонів.

За вищої температури, коли зв'язані екситони можуть покинути центр локалізації внаслідок термічної активації, можливий випромінювальний розпад вільних екситонів [42, 43]. Це також корелює з появою другої компоненти розпаду (τ_2) і відокремлення короткохвильовим піком випромінювання в спектрах лю-

мінесценції. 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, зумовлена випромінювальною рекомбінацією носіїв, захоплених пастками. Отже, локалізовані й 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 обмежена ефектом квантового обмеження. Однак внесок фону незначний вище від 100 К, коли в загасанні випромінювального розпаду екситонів у кристалі CsPbBr_3 домінує швидке субнаносекундне випромінювання.

Рис. 3. (Кольоровий онлайн.) Температурні залежності часів загасання (а) й амплітуд з урахуванням фону (б) отримані під час апроксимації кривих загасання CsPbBr_3 сумою двох експоненційних функцій (1). Суцільна лінія на залежності (а) показує найкращий варіант підгонки температурної залежності швидкої сталої загасання $\tau_1 = f(T)$ із використанням моделі термічно активованого переходу над енергетичним бар'єром (2). Найкращими параметрами підгонки для $\tau_1 = f(T)$ є: $\tau_1 = 1.0 \pm 0.01$ нс, $K = 12.8 \pm 1.6 \times 10^9$ с⁻¹, $\Delta E = 15 \pm 1$ меВ

Fig. 3. (Color online.) Temperature dependence of decay constants (a) and amplitudes plus background (b) obtained from the fitting of the decay curves of CsPbBr_3 with a sum of two exponential functions (1). The solid line in (a) shows the best fitting of the temperature dependence of the fast decay constant $\tau_1 = f(T)$ using the model of thermally activated transition over energy barrier (2). The best fit parameters for $\tau_1 = f(T)$ are: $\tau_1 = 1.0 \pm 0.01$ ns, $K = 12.8 \pm 1.6 \times 10^9$ s⁻¹, $\Delta E = 15 \pm 1$ meV

Результати цих експериментів показали, що CsPbBr_3 демонструє швидкий сцинтиляційний відгук під час збудження X-променями за низьких температур. Для оцінки ефективності CsPbBr_3 як сцинтилятора важливо оцінити його світловий вихід. Світловий вихід отримують порівнянням сцинтиляційного відгуку досліджуваного кристала з еталонним сцинтилятором під час вимірювання в ідентичних експериментальних умовах. Ми припустили, що ефективність збору світла експериментальної установки, використаної для вимірювань, є сталим параметром, що визначається геометричними факторами, ідентичними в обох випадках.

Як еталонний сцинтилятор у цих вимірюваннях ми використовували LYSO-Ce , відомий своїм високим світловим виходом (34 000 фот/МеВ) і коротким часом загасання (33 нс), причому обидва ці параметри змінюються незначно під час охолодження [44, 45]. Оцінка сцинтиляційного світлового виходу ґрунтується на вимірюванні амплітудних спектрів під час збудження α -частинками як функції температури. Через низьку глибину проникнення енергія альфа-частинок цілком поглинається тонкими зразками, отже, сцинтиляційний світловий вихід може бути оцінений порівнянням вимірюваних світлових виходів еталонного сцинтилятора і кристалів, скоригованих

на різницю спектральної чутливості фотоприймача [46]. Рисунок 4,а демонструє амплітудний спектр, виміряний за 7 К. Інтенсивний сигнал у зоні низьких амплітуд зумовлений сцинтиляціями, що виникають унаслідок взаємодії з низькоенергетичними гамма-квантами ($E = 60$ кеВ, ^{241}Am). Пік за вищих значень амплітуд, який має форму гаусіана, належить до α -частинок з енергією 5.5 МеВ, випромінених джерелом ^{241}Am і зареєстрованих кристалом CsPbBr_3 . Положення центра піка пропорційне до амплітуди сцинтиляційного відгуку кристала, так що його можна використовувати як міру сцинтиляційного світлового виходу за різних температур, як показано на рисунку 4,б. Сцинтиляційний відгук чітко реєструється, якщо зразок охолоджений до темпе-

ратури, нижчої за 200 К. З урахуванням світлового виходу LYSO-Ce , що дорівнює 34 000 фот/МеВ, ми визначили, що світловий вихід CsPbBr_3 становить $109\,000 \pm 22\,000$ фот/МеВ за температури 7 К.

Відносно висока похибка зумовлена невизначеністю спектральної чутливості фотоприймача та похибкою у визначенні піка в амплітудних спектрах. Доречно зауважити, що теоретична оцінка, зроблена на основі припущення про відсутність термічного гасіння з урахуванням підходу [47], передбачає сцинтиляційний вихід світла CsPbBr_3 118 000 фот/МеВ. Така близькість експериментальних результатів із теоретичними оцінками дуже обнадійлива й надає додаткової ваги зробленим висновкам.

Рис. 4. (Кольоровий онлайн.) а) Амплітудні спектри сцинтиляцій, збуджених α -частинками від ^{241}Am у CsPbBr_3 за 7 К. Розподіл висоти імпульсів, що відповідають сцинтиляційному відгуку, зумовленому α -частинками, апроксимується гаусіанами (червоні лінії). б) Температурна залежність світлового виходу для CsPbBr_3 під час збудження α -частинками (^{241}Am)

Fig. 4. (Color online.) a) Amplitude spectra of scintillations excited by α -particles from ^{241}Am in CsPbBr_3 at 7 K. The height distribution of the pulses corresponding to the scintillation response due to α -particles is approximated by Gaussians (red lines). b) Temperature dependence of the light output for CsPbBr_3 upon excitation of α -particles (^{241}Am)

IV. ВИСНОВКИ

У цій роботі ми виміряли час загасання сцинтиляцій і світловий вихід кристалів CsPbBr_3 під час охолодження до 7 К і виявили, що за низьких температур CsPbBr_3 є дуже яскравим сцинтилятором зі швидким відгуком, що демонструє дуже коротку сталу часу загасання 1 нс за 7 К. Визначений світловий вихід становив $109\,000 \pm 22\,000$ фот/МеВ під час збудження α -частинками ^{241}Am .

Ці результати свідчать, що CsPbBr_3 є дуже перспективним сцинтиляційним матеріалом, який може конкурувати з комерційними аналогами у криогенних застосуваннях. Це стосується не тільки експериментів із фізики частинок, де широко використовують криогенні сцинтилятори [48], але й космічних місій та ядерної медицини, у яких криогенні температури легкодоступні, що дає змогу використати переваги тако-

го сцинтилятора. Такі переваги можуть компенсувати додаткові зусилля, необхідні для реалізації низькотемпературних умов для роботи таких 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 ми встановили причину такого випромінювання, яка зумовлена домішками або центрами захоплення дефектів, доцільно стверджувати, що є широкі можливості для усунення цього випромінювання за допомогою поліпшення якості матеріалу [49].

Ця робота виконана в межах проєкту 2020.02/0130 “Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали” (реєстр. № 0120U104913) за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України.

- [1] C. K. Moller, *Nature* **182**, 1436 (1958); <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- [2] D. Fröhlich *et al.*, *J. Lumin.* **18/19** 385 (1979); [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90146-7).
- [3] К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безноси-ков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах галогенных соединений АВХЗ* (Наука, Москва, 1981).
- [4] И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, М. Г. Мацько, *Физ. тверд. тела* **23**, 1263 (1981).
- [5] K. Nitsch *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 518 (1996); [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00665-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00665-3).
- [6] M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **8**, 505 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>.
- [7] J. P. Correa-Baena *et al.*, *Science* **358**, 739 (2017); <https://doi.org/10.1126/science.aam6323>.
- [8] S. D. Stranks, H. J. Snaith, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 391 (2015); <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>.
- [9] Y. Fu *et al.*, *Nano Lett.* **16**, 1000 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04053>.
- [10] W. Tian, H. Zhou, L. Li, *Small* **13**, 1702107 (2017); <https://doi.org/10.1002/sml.201702107>.
- [11] А. С. Волошиновський *та ін.*, *Укр. фіз. журн.* **38**, 1012 (1993).
- [12] M. Kobayashi *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **592**, 369 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.04.079>.
- [13] K. Shibuya *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.* **43**, L1333 (2004); <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L1333>.
- [14] M. D. Birowosuto *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 37254 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep37254>.
- [15] N. Kawano *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 14754 (2017); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15268-x>.
- [16] Q. Chen *et al.*, *Nature* **561**, 88 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0451-1>.
- [17] M. Gandini *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **15**, 462 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0683-8>.
- [18] M. Sytnyk, S. Deumel, S. F. Tedde *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 190501 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5125999>.
- [19] C. Dujardin *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 1977-1997 (2018); <https://doi.org/10.1109/tns.2018.2840160>.
- [20] F. Maddalena *et al.*, *Crystals* **9**, 88 (2019); <https://doi.org/10.3390/cryst9020088>.
- [21] V. B. Mykhaylyk, H. Kraus, L. Bobb, R. Gamernyk, K. Koronski, *Sci. Rep.* **9**, 5274 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41768-z>.
- [22] V. B. Mikhailik, H. Kraus, *Rad. Meas.* **49**, 7 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.12.014>.
- [23] C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **48**, 2791 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00229>.
- [24] C. C. Stoumpos *et al.*, *Cryst. Growth Design* **13**, 2722 (2013); <https://doi.org/10.1021/cg400645t>.
- [25] A. Xie *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16265 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03622>.
- [26] T. M. Demkiv *et al.*, *J. Lumin.* **198**, 103 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.021>.
- [27] M. Dendebera *et al.*, *J. Lumin.* **225**, 117346 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117346>.
- [28] M. Sebastian *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 235210 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.235210>.
- [29] I. Pelant, J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors* (Oxford University Press, 2012); <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199588336.001.0001>.
- [30] X. Lao *et al.*, *Nanoscale* **10**, 9949 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8nr01109e>.
- [31] T. Makino, M. Watanabe, T. Hayashi, M. Ashida, *Phys. Rev. B* **57**, 3714 (1998); <https://doi.org/10.1103/physrevb.57.3714>.
- [32] A. M. Hartel, S. Gutsch, D. Hiller, *Phys. Rev. B* **87**, 035428 (2013); <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.035428>.
- [33] V. S. Chirvony *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 13381 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03771>.
- [34] V. B. Mykhaylyk, H. Kraus, M. Saliba, *Mater. Horizons* (2019); <https://doi.org/10.1039/c9mh00281b>.
- [35] L. Chen *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 2074 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00184>.
- [36] J. Ramade *et al.*, *Nanoscale* **6393-6401**, 10 (2018); <https://doi.org/10.1039/c7nr09334a>.
- [37] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.257404>.
- [38] M. S. Gaponenko *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 125320 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.018>.
- [39] D. G. Kim, H. Yokota, K. Shimura, M. Nakayama, *Phys. Chem.* **15**, 21051 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3cp54012j>.
- [40] B. T. Diroll, G. Nedelcu, M. V. Kovalenko, R. D. Schaller, *Adv. Funct. Mater.* **3**, 1606750 (2017); <https://doi.org/10.1002/adfm.201606750>.
- [41] M. Califano, A. Franceschetti, A. Zunger, *Nano Lett.* **5**, 2360 (2005); <https://doi.org/10.1021/nl051027p>.
- [42] C. Wei *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 33890 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep33890>.
- [43] O. Brandt *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, R15977 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R15977>.
- [44] D. N. ter Weele, D. R. Schaart, P. Dorenboss, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **62**, 727 (2015); <https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2431295>.
- [45] S. Blahuta *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60**, 3134 (2013); <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2269700>.
- [46] V. B. Mikhailik *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **583**, 350 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.09.020>.
- [47] V. B. Mikhailik, H. Kraus, *Phys. Stat. Solidi B* **247**, 1583 (2010); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65672-z>.
- [48] V. A. M. Dubovik *et al.*, *Acta Phys. Polon. A* **117**, 15 (2010); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.15>.
- [49] H. Zhang *et al.*, *Cryst. Growth Design* **17**, 6426 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01086>.

LUMINESCENT AND SCINTILLATION PROPERTIES OF PEROVSKITE CsPbBr₃ CRYSTAL AT CRYOGENIC TEMPERATURES

M. Rudko^{1,2}, V. Kolomiets², V. Kapustianyk², R. Gamernyk², V. Mykhaylyk³

¹*Scientific-Technical and Educational Centre of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., 79005, Lviv, Ukraine,*

²*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., 79005, Lviv, Ukraine*

³*Diamond Light Source, Harwell Campus, Didcot, OX11 0DE, UK*

X-ray luminescence and scintillation characteristics of CsPbBr₃ crystal from the perovskites family were investigated over the temperature range of 7–200 K. At low temperatures CsPbBr₃ was found to be a very bright scintillator with the fast response demonstrating a very short decay time constant 1 ns at 7 K. The light output was measured to be $109\,000 \pm 22\,000$ ph/MeV at excitation with α -particles of ²⁴¹Am. The obtained results testify that CsPbBr₃ is a very potent scintillation material, which would compete with the commercial analogues in the case of the cryogenic applications. Besides, the study has clarified the origin of the intense slow component observed below 70 K that would be considered an obvious disadvantage for the scintillator applications, since it causes an afterglow. It has been shown that the corresponding radiation is due to the impurities and capture centers. This implies possibility for elimination of the slow component by optimization of the material using an improved growth process.

Key words: scintillation, light output, decay time, luminescence, detectors of ionizing radiation, perovskite, cryogenic applications.