

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « _____ »

В.о. зав. кафедри фізики кристалів:
д-р фіз.-мат. наук,
старший дослідник
Семінько В. В. _____
12 грудня 2025 р.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,
Сорокін О. В. _____
24 грудня 2025 р.

Гузь Владислав Олегович
Люмінесцентні матеріали на основі перовськітних нанокристалів

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Магістр»
спеціальність 104 «Фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма «Фізика»

Науковий керівник – доцент кафедри фізики
кристалів, кандидат фіз.-мат. наук Коршак В.Ф.

Консультант – заступник директора Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України, чл.-кор.
НАН України, проф., доктор фіз.-мат. наук
Сорокін О. В.

Рецензент – старший науковий співробітник
відділу нанокристалічних матеріалів ім. Ю.В.
Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України, доктор фіз.-мат. наук
Максимчук П. О.

Харків 2025

АНОТАЦІЯ

Гузь В. О. Люмінесцентні матеріали на основі перовськітних нанокристалів. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. – 57 с. –Іл. 25.

Сучасні сцинтиляційні застосування потребують матеріалів з дуже швидким сцинтиляційним відгуком і інтенсивною люмінесценцією. Серед різноманітних матеріалів, які досліджуються, можна виокремити сцинтиляційні наноматеріали, так звані наносцинтилятори, для яких реалізується екситонна люмінесценція при кімнатній температурі. Останнім часом, серед перспективних наноматеріалів для сцинтиляційних застосувань значну увагу привертають галогенідні перовськітні нанокристали, які виявляють високі люмінесцентні характеристики, такі як квантовий вихід люмінесценції і короткий час життя.

У моїй бакалаврській роботі було показано, що перовськітні нанокристали складу CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl , введені до поліметилметакрилатної (ПММА) плівки виявляють достатньо інтенсивну люмінесценцію, хоча їх час життя не є достатньо коротким. Було припущено, що цей факт є наслідком агломерації нанокристалів під час процесу полімеризації. У даній роботі було досліджено особливості люмінесценції перовськітних нанокристалів у тонких плівках ПММА, приготовлених методом спін-коатінгу. Було показано, що такий метод приготування плівок забезпечує збереження властивостей окремих нанокристалів і дає можливість отримання люмінесцентних матеріалів із коротким часом життя.

Ключові слова: перовськіт, нанокристал, люмінесценція, час життя, полімер.

Зміст

ВСТУП	5
1. ПЕРОВСЬКІТНІ НАНОКРИСТАЛИ ТА НАПРЯМКИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ. 7	
1.1. Структура перовськітів та перовськітних нанокристалів	7
1.2. Методи синтезу перовськітних нанокристалів	9
1.3. Основи люмінесценції нанокристалів галогенідних перовськітів.....	13
1.4. Можливості сцинтиляційних використань нанокристалів	25
2. МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСЬКІТНИХ НАНОКРИСТАЛІВ	30
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ	35
3.1. Характеризація розподілу нанокристалів у плівках і товщини плівок	35
3.2. Люмінесцентні властивості тонких плівок ПММА, що містять ПНК різного складу	37
ВИСНОВКИ.....	51
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	52

Список умовних скорочень

LHP	Свинцево-галогенідний перовськіт
PL	Фотолюмінесценція
PLQY	Квантовий вихід
HI	Гаряча інжекція (гаряче впорскування)
LARP	Переосадження за участі лігандів
ПНК	Перовськітні нанокристали
DMCO	Диметилсульфоксид
ПММА	Поліметилметакрилат

ВСТУП

Пошук нових вискоєфективних люмінесцентних матеріалів є рушійною силою розвитку сучасних технологій освітлення, дисплеїв та сенсорики. Останніми роками особливу увагу дослідників привернули свинцево-галогенідні перовськітні нанокристали (LHP NC) – напівпровідникові матеріали з унікальним комплексом оптоелектронних властивостей. Ці матеріали, що мають загальну кристалічну структуру перовськіту типу ABX_3 (де А, В – катіони, Х – галогенід-аніон), продемонстрували стрімкий прогрес з моменту їхнього відкриття як вискоєфективних фотовольтаїчних поглиначів до розробки яскравих люмінофорів.

Ключовими перевагами перовськітів галогенідного свинцю LHP як люмінесцентних матеріалів є їхня яскрава PL та PLQY, який часто наближається до 100% навіть без застосування складних методів пасивації поверхні, таких як вирощування неорганічних оболонок, що є необхідним для традиційних квантових точок халькогенідів металів. Ще однією важливою перевагою є можливість легкого налаштування кольору люмінесценції в усьому видимому спектральному діапазоні. Це досягається або шляхом зміни галогенідного складу ($X = Cl, Br, I$) у кристалічній ґратці, що безпосередньо впливає на ширину забороненої зони, або за рахунок ефектів квантового обмеження при контролі розміру та форми NC, таких як куби, пластини чи дроти. LHP також характеризуються вузькими спектрами випромінювання, що забезпечує високу чистоту кольору, критично важливу для дисплейних технологій.

Унікальні оптичні властивості LHP значною мірою пов'язані з їхньою так званою "толерантністю до дефектів", яка полягає у тому, що багато власних точкових дефектів ґратки створюють лише мілкі енергетичні рівні, що неефективно сприяють безвипромінювальній рекомбінації носіїв заряду.

Розвиток методів колоїдного синтезу, таких як НІ та LARP, дозволив отримувати LHP з високим ступенем контролю над їхніми характеристиками.

Останніми роками нанокompозитні сцинтилятори пропонуються як компроміс між традиційними неорганічними монокристаллами та пластиковими сцинтиляторами. Ця нова конструкція, що складається з пластикових матриць, легованих або покритих сцинтилюючими нанокристаллами (НК) або наночастинками (НЧ), використовує переваги важких елементів та радіаційної стійкості неорганічних кристалів у поєднанні з гнучкістю та низькою вартістю виготовлення пластикових сцинтиляторів. Оскільки перовськітні нанокристали можна синтезувати за допомогою низькотемпературних, високопродуктивних методів розчинення та легко інтегрувати в промисловому масштабі, це робить їх ідеальними кандидатами для інтеграції в процеси виробництва нанокompозитних сцинтиляторів. При цьому особливий акцент ставиться на їх інтеграцію в полімерні нанокompозити для покращення властивостей пластикових сцинтиляторів.

У цій магістерській роботі на основі огляду сучасних та потенційних застосувань LHP виявлено ключові невирішені проблеми та обґрунтовано актуальність і напрямки подальших досліджень.

Метою роботи є встановлення особливостей люмінесцентних характеристик галогенідних перовськітних нанокристалів у тонких плівках ПММА, виготовлених методом спіно-коатінгу.

1. ПЕРОВСЬКІТНІ НАНОКРИСТАЛИ ТА НАПРЯМКИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

1.1. Структура перовськітів та перовськітних нанокристалів

LHP NC сформували нову епоху в розвитку колоїдних напівпровідників, повернувши до себе увагу завдяки поєднанню масштабованого виробництва, складу з важких елементів та унікальних оптоелектронних властивостей.^[1] Їхня популярність зумовлена майже одиничним PLQY навіть без додаткової пасивації оболонки, виразними та багатогранними оптичними характеристиками як на рівні окремих наночастинок, так і на колективному рівні, а також відносною простотою та технологічною доступністю синтезу.^[2]

Загальна формула цих матеріалів описується як $APbX_3$, де А — це моновалентний катіон (цезій Cs, метиламоній MA або формамідиній FA), а X — галоген (Cl, Br або I). Їхня кристалічна структура є аналогічною оксидним перовськітам і базується на кубічній ґратці з октаєдрів PbX_6 , з'єднаних кутами, де катіон А-типу розміщується у великих порожнинах між октаєдрами. Визначальною характеристикою LHP NC є так звана толерантність до дефектів — доброякісна природа структурних дефектів, які, будучи присутніми у великій кількості, не чинять критичного негативного впливу на оптичні та електронні властивості матеріалу.^[1,2]

Якщо розглядати $CsPbBr_3$ як яскравого представника перовськітів, то можна побачити прототипну тривимірну структуру перовськіту, що складається з октаєдрів $[PbBr_6]^{4-}$ зі спільними кутами, що утворюють тривимірну мережу, з іонами Cs^+ , які займають міжвузлові позиції (Рисунок 1.1а)^[3]. При кімнатній температурі $CsPbBr_3$ кристалізується в орторомбічній системі з параметрами

гратки $a = 8,37 \text{ \AA}$, $b = 8,43 \text{ \AA}$ та $c = 12,01 \text{ \AA}$.^[3,4] Термодинамічно стабільність CsPbBr_3 підтримується його ентальпією утворення з бінарних галогенідів ($\Delta H = -11,64 \pm 1,17 \text{ кДж/моль}^{-1}$).^[5]

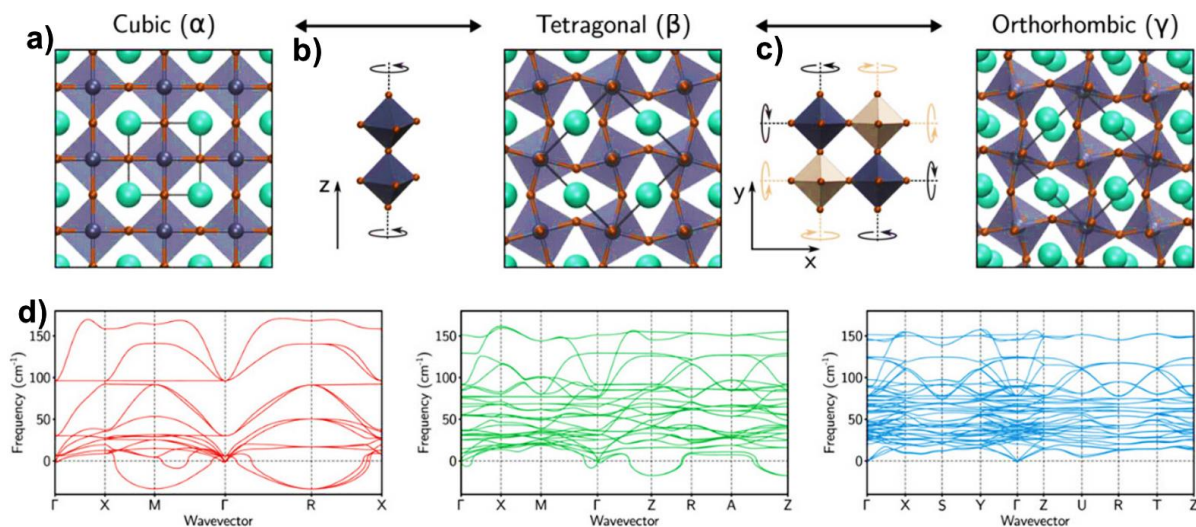


Рисунок 1.1. Структурні фази перовскіту CsPbBr_3 (a, b, c) та їхні відповідні фононні властивості (d). Зображення взято за посиланням^[6].

Попри ідеальну кубічну модель, реальна структура перовскітів часто зазнає викривлень. Недавні дослідження показують, що динамічний нахил октаедрів $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ відіграє вирішальну роль у стабілізації орторомбічної фази за навколишніх умов, при цьому іони Br^- демонструють анізотропні теплові коливання^[3]. При підвищенні температури, зокрема для CsPbBr_3 , спостерігаються два послідовні структурні фазові переходи, які суттєво змінюють кристалографічні та електронні властивості матеріалу. Початковий перехід відбувається в діапазоні температур 361–403 К (88–130°C), коли матеріал трансформується з орторомбічної фази у тетрагональну фазу як це показано на рисунку 1.1c та 1.1b відповідно.^[6]

Вимірювання ширококутового розсіювання рентгенівських променів з високою роздільною здатністю на основі синхротрона при ковзному падінні,

підтверджені моделюванням молекулярної динаміки, демонструють, що цей перехід супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки на $\approx 2,5\%$ [7]. Одночасно кут нахилу октаедрів $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ зменшується з $\approx 8,5^\circ$ до $4,2^\circ$, зберігаючи при цьому синфазну обертальну симетрію. Це когерентне спотворення ґратки проявляється через узгоджені атомні зміщення, які підтримують структурну цілісність у тетрагональній фазі завдяки термічно активованим процесам. [4,7]

Хоча колоїдні NC перовськітів стали відомими нещодавно, історія цих матеріалів розпочинається значно раніше. Повністю неорганічні LHP, такі як CsPbX_3 , відомі з кінця 19 століття, коли Г. Л. Веллс (H. L. Wells) у 1893 році вперше повідомив про сполуки на основі цезію та свинцю, отримані з водних розчинів. [8] Однак їхня перовськітна кристалічна структура та напівпровідникова природа не були визначені до 1950-х років (Møller, 1958) [9].

У 1970-х роках дослідження об'ємних галогенідів цезію, легованих свинцем (наприклад, CsBr:Pb), які вивчалися як потенційні сцинтилятори, виявили яскраве зелене випромінювання (при 2.45 eV). [10] Лише в середині 1990-х років цю PL почали пов'язувати з утворенням нанорозмірних включень CsPbBr_3 всередині матриці CsBr . [11,12] Для пояснення оптичних властивостей цих включень розміром в кілька нанометрів було застосовано концепцію "квантового розмірного ефекту" [11]. Справжній прорив стався у 2015 році, коли була розроблена перша колоїдна синтетична методика для отримання монодисперсних NC CsPbBr_3 з контрольованим розміром та формою [13].

1.2. Методи синтезу перовськітних нанокристалів

Синтез колоїдних LHP кардинально відрізняється від синтезу традиційних напівпровідникових NC (таких як халькогеніди кадмію або пніктиди індію) оскільки вони мають певні особливості хімічного зв'язку.

На відміну від звичайних квантових точок, які характеризуються ковалентним типом зв'язку та потребують високих температур для кристалізації, перовськіти мають переважно йонний характер зв'язку [13-15]. Саме ця особливість забезпечує їм здатність формуватися надзвичайно швидко — протягом секунд — з широкого спектра прекурсорів, причому навіть за кімнатної температури. LHP у цьому контексті виступають як багатокомпонентні галогенідні солі з суттєво іонною природою зв'язку, що зумовлює їхнє легке утворення за низьких температур. [16]

Синтез колоїдних NC LHP (визначених у цій роботі як вільно зважені кристаліти розміром <20 нм хоча б в одному вимірі) відбувається шляхом коосадження іонів, контрольованого поверхнево-активними речовинами, і характеризується швидкою кінетикою навіть у простих умовах відкритої атмосфери. Простота такого синтезу — фактично зведеного до змішування реагентів у відкритому стакані — у поєднанні з винятковими оптичними властивостями зумовила стрімке зростання інтересу до LHP NC. [17]

За кімнатної температури фотолюмінесценція наночастинок LHP охоплює весь видимий спектральний діапазон і характеризується вузькими ширинами ліній, що не перевищують 100 меВ: приблизно 12 нм для синьої області (CsPbCl_3), 20 нм — для зеленої при ~ 520 нм (CsPbBr_3) та 40–45 нм — для червоної при ~ 690 нм (CsPbI_3). Положення піку випромінювання можна точно налаштувати, регулюючи склад NC — співвідношення Cl:Br або Br:I та тип катіона A — а також змінюючи їхній розмір і форму (рисунок 1a,b). [16, 17]

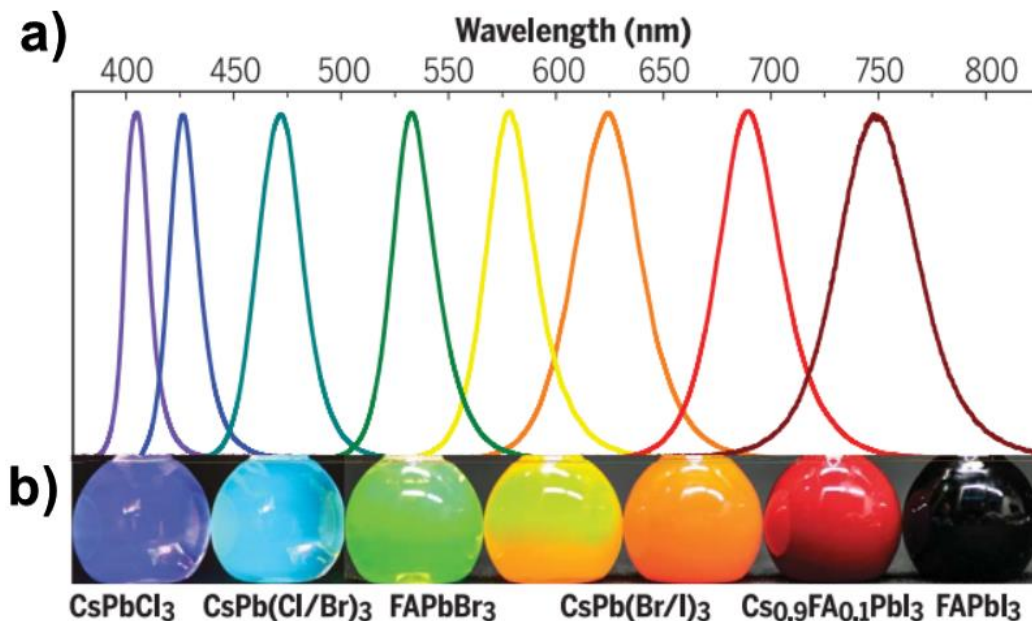


Рисунок 1.2. (а) Оглядові спектри PL та (б) відповідні фотографії (за змішаного сонячного та УФ-збудження) колоїдів $APbX_3$ NC з налаштованим складом.

Зображення взято за посиланням ^[17].

У той час як синтез традиційних напівпровідників часто вимагає складних, чутливих до повітря та вологи прекурсорів, синтез перовськітних NC є набагато простішим і часто може проводитися шляхом змішування реагентів у відкритому стакані в умовах навколишнього середовища. Ця особливість дозволяє їм формуватися надзвичайно швидко, протягом секунд, навіть при кімнатній температурі, з використанням широкого спектра прекурсорів. ^[16, 18-19]

На сьогодні основними підходами до отримання перовськітних NC з відмінними оптичними характеристиками є метод гарячої інжекції та метод переосадження за допомогою лігандів.

Метод НІ є адаптацією класичної методики, розробленої для традиційних квантових точок, і дозволяє отримувати NC найвищої якості PLQY, близьким до

одиниці. Процес зазвичай включає швидке впорскування (інжекцію) одного з компонентів перовськіту (наприклад, олеату цезію) у гарячий розчин, що містить інші прекурсорів (галогенідів свинцю), при температурах у діапазоні 100–200 °С. У типовому експерименті суміш галогенідів свинцю (PbX_2), олеїнової кислоти, олеїламіну та октадецену нагрівають до розчинення (наприклад, 160 °С), після чого вводять гарячий розчин прекурсорів цезію. Реакція триває лічені секунди (наприклад, 5с), після чого суміш швидко охолоджують у крижаній бані. ^[19-21]

Такий підхід дозволяє чітко контролювати розмір і форму NC (отримуючи куби, нанопластинки або нанодропи) шляхом варіювання температури та співвідношення лігандів. Метод НІ забезпечує високу монодисперсність частинок і дозволяє синтезувати як повністю неорганічні (CsPbX_3), так і гібридні органо-неорганічні перовськіти (наприклад, FAPbX_3). ^[21, 22]

На відміну від НІ, метод Ligand-Assisted Reprecipitation базується на зміні розчинності прекурсорів і проводиться при кімнатній температурі або низьких температурах. ^[13,14]

Суть методу полягає у швидкому впорскуванні розчину прекурсорів (солей цезію, свинцю та галогенідів), розчинених у полярному розчиннику (наприклад, диметилформаміді або диметилсульфоксиді), у неполярний розчинник (наприклад, толуол або гексан) у присутності органічних лігандів. Змішування призводить до миттєвого перенасичення та "вибухової" нуклеації NC. ^[20,23] Цей метод є масштабним і дозволяє отримувати великі об'єми матеріалу (мультиграмові кількості) за один цикл, що є критичним для промислового застосування, наприклад, для виготовлення сцинтиляторів.

Недоліком LARP іноді є градієнт концентрації під час змішування, що може призводити до нижчої якості частинок порівняно з НІ, проте сучасні модифікації, такі як використання турбо-емульгаторів, дозволяють вирішити цю проблему та

отримувати високоякісні NC у великих масштабах.^[21] Схеми методів HI та LARP детально зображені на рисунку 1.3.

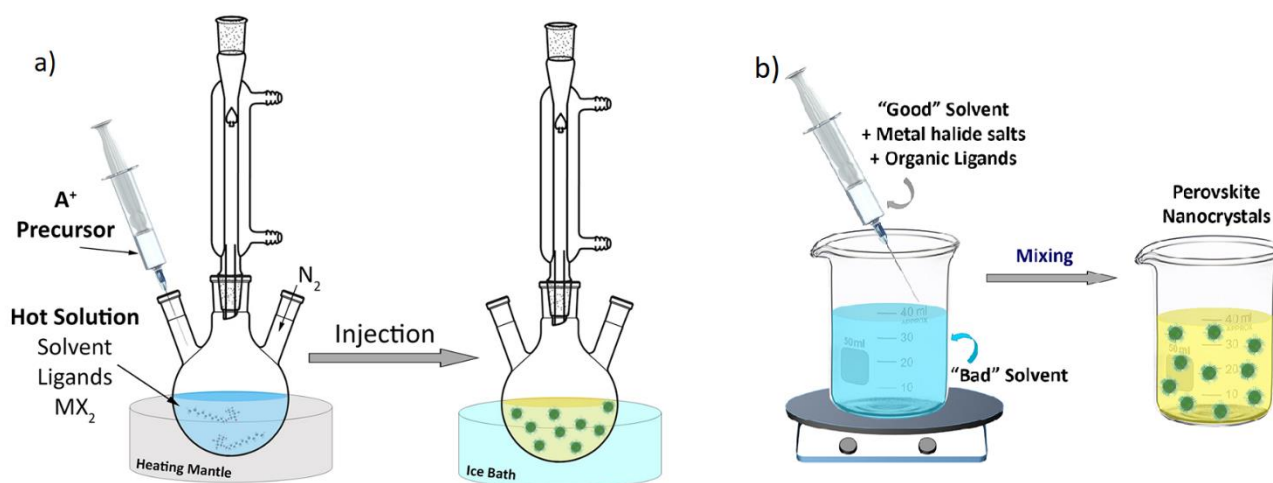


Рисунок 1.3. а) Схема методу HI, який використовується для синтезу колоїдних нанокристалів металогалогенних перовськітів. б) Схема використання методу LARP для синтезу нанокристалів перовськітів. Зображення взято зі статті^[13].

1.3. Основи люмінесценції нанокристалів галогенідних перовськітів

Люмінесцентні властивості LHP полягають в їхній унікальній електронній структурі та динаміці збуджених станів.

Електронна зонна структура типових LHP ABX₃ визначається гібридизацією атомних орбіталей металу (Pb) та галогеніду (X). Приклад структури продемонстровано на рисунку 1.4а. Верхня частина валентної зони формується переважно антизв'язуючими орбіталями, що виникають при взаємодії Pb 6s та X np орбіталей (де n = 3 для Cl, 4 для Br, 5 для I), надаючи їй частково s-характер. Дно зони провідності утворюється антизв'язуючими орбіталями Pb 6p та X np, маючи переважно p-характер.^[1, 24]

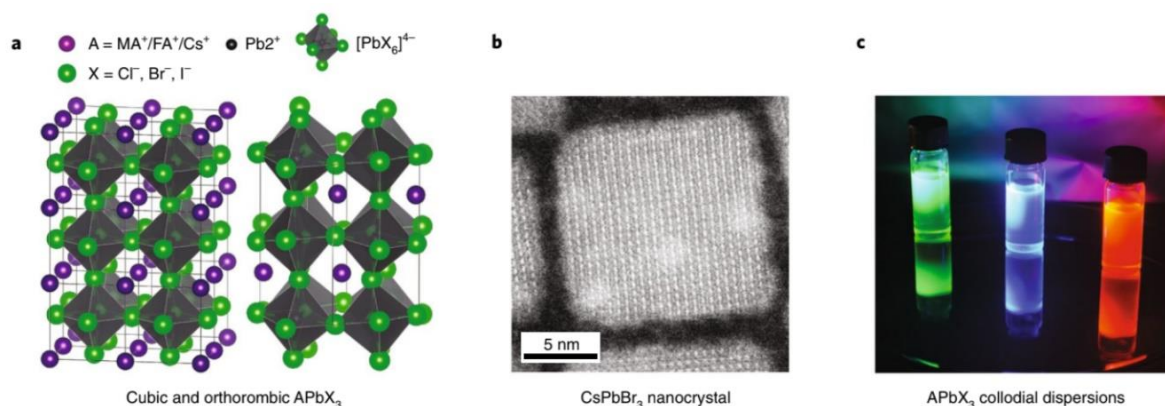


Рисунок 1.4. Колоїдні NC LHP. а, Структура перовськіту $APbX_3$ з 3D-октаедрами зі спільними кутами. Показано дві типові структури: кубічна ($MAPbX_3$, $FAPbX_3$; показано дві елементарні комірки) ліворуч та орторомбічна ($CsPbX_3$) праворуч. б, Висококутова кільцева скануюча темнопольова електронна мікрофотографія (HAADF-STEM) одного кубоподібного NC $CsPbBr_3$ з довжиною ребра 15 нм. с, Фотографія високолюмінесцентних колоїдних LHP (зліва направо, $CsPbBr_3$ з піком випромінювання при 520 нм, $CsPb(Cl/Br)_3$, що випромінює при 450 нм, та $FAPb(Br/I)_3$, що випромінює при 640 нм). Зображення взято за посиланням [1].

Ці структури мають тривимірне з'єднання октаедрів $[PbX_6]^{4-}$, які утворюють просторову ґратку, де катіон типу А розміщується у великих порожнинах між ними. Така будова забезпечує стабільність кристалічної структури та визначає її симетрію. Залежно від умов синтезу та типу катіона, ґратка може мати кубічну або орторомбічну симетрію, що проявляється у характерній кубоїдній формі LHP, яку можна спостерігати під мікроскопом (рисунок 1.4b) [1, 14].

Однією з ключових особливостей LHP є їхня так звана "толерантність до дефектів", що означає, що структурні дефекти, які є досить поширеними в цих матеріалах, мають відносно незначний негативний вплив на оптичні та електронні властивості. Це суттєво відрізняє їх від традиційних напівпровідникових NC (таких як $CdSe$, InP), де дефекти, навіть у низьких

концентраціях, діють як пастки для носіїв заряду і різко знижують ефективність люмінесценції. [13, 25]

Саме ця толерантність до дефектів є основним фактором, що забезпечує яскраву PL LHP навіть без спеціальної пасивації поверхні, на відміну від звичайних квантових точок, які потребують вирощування неорганічної оболонки для досягнення високих PLQY PL. [1] LHP демонструють яскраву та вузькосмугову PL, спектр якої легко налаштовується в діапазоні від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного випромінювання, як це показано на рисунку 1.4с.

Налаштування кольору люмінесценції досягається шляхом зміни галогенідного складу (співвідношення Cl:Br або Br:I), катиону А-позиції (Cs+, FA+, MA+), а також розміру та форми NC. [1] Детальніше можна ознайомитися за допомогою рисунку 1.5.

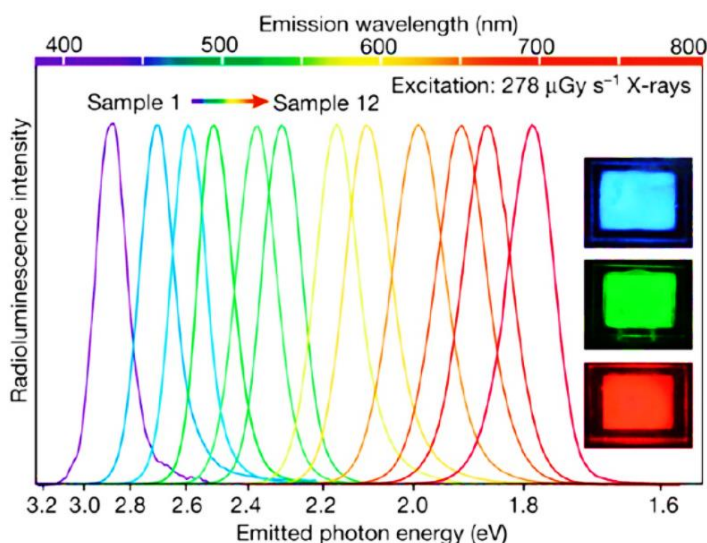


Рисунок 1.5. Настроювана радіолюмінесценція радіолюмінесценцію перовськітних NC під дією рентгенівського збудження (потужність дози 278 мкГр·с⁻¹ при 50 кВ). Хімічний склад зразків відповідає формулі CsPbX, де аніонний компонент X варіюється у ряду: Cl₃, Cl₂Br, Cl_{1.5}Br_{1.5}, ClBr₂, Cl_{2.5}Br_{0.5}, Br₃, Br₂I, Br_{1.8}I_{1.2}, Br_{1.5}I_{1.5}, Br_{1.2}I_{1.8}, BrI₂, та I₃ (для зразків від 1 до 12 відповідно).

На вставках наведено фотографії тонкоплівкових зразків під номерами 3, 6 та 9.

Зображення взято за посиланням. [2]

Спектри поглинання добре структуровані та мають невеликий стоксовий зсув відносно спектрів люмінесценції. Повна ширина на половині максимуму смуг ФЛ зазвичай не перевищує 100 меВ, що відповідає приблизно 12–42 нм у видимому діапазоні (наприклад, 12 нм у синій області для CsPbCl_3 , 18–20 нм у зеленій (~520 нм) для CsPbBr_3 , та 40–45 нм у червоній (~690 нм) для CsPbI_3 . [13]

Такі вузькі смуги випромінювання забезпечують високу чистоту кольору, що є важливим для застосувань у дисплеях та освітленні. [26]

PLQY PL LHP може досягати дуже високих значень, часто перевищуючи 90% у зелено-червоній області спектра. [1, 27]

Навіть у синій області (~400 нм, CsPbCl_3), де КВ зазвичай нижчий (10–20%), ці значення все ще значно перевершують інші непасивовані КТ12. Деякі пост-синтетичні обробки поверхні, наприклад, тіоціанатами або сполуками свинцю, дозволяють підвищити PLQY PL майже до 100%. Причини толерантності до дефектів пов'язані з особливостями електронної структури LHP. [28, 29]

Точкові дефекти можуть формуватися як у об'ємному кристалі перовськітів, так і на межах зерен чи поверхнях перовськітних NC, причому їхня поява зумовлена низькою енергією утворення. Найпоширенішими серед них є вакансії катіонів у А-позиціях та аніонів галогенідів (X). Незважаючи на їхню велику кількість, обумовлену високою питомою поверхнею та структурними неоднорідностями, вони не створюють глибоких енергетичних рівнів у середині забороненої зони. [1, 25]

На відміну від традиційних напівпровідників, де дефекти часто утворюють глибокі пастки всередині забороненої зони [25], у галогенідних перовськітах

найтипівіші дефекти мають низьку енергію утворення, але формують лише мілкі рівні поблизу країв зон або навіть у межах дозволених енергетичних станів. Це пояснюється антизв'язуючим характером крайових орбіталей валентної зони та зони провідності, сформованих переважно $6s$ - і $6p$ -орбіталами свинцю та p -орбіталами галогенів.^[25] Завдяки цьому електронні стани, пов'язані з дефектами, не призводять до локалізації носіїв заряду, а отже — не знижують квантову ефективність випромінювання. Детальніше на рисунку 1.6А.

Крім того, поверхня NC може розглядатися як площина вакансій, тобто сукупність незаповнених вузлів ґратки, що має аналогічну до точкових дефектів електронну природу, як це показано на рисунку 1.6В.^[30] Такий підхід пояснює, чому навіть за відсутності спеціальної пасивації поверхні перовськітні NC демонструють високу фотолюмінесцентну ефективність і стабільність випромінювання.^[31, 32] Таким чином, толерантність до дефектів у NC CsPbBr_3 є наслідком специфічної електронної структури перовськітної ґратки.

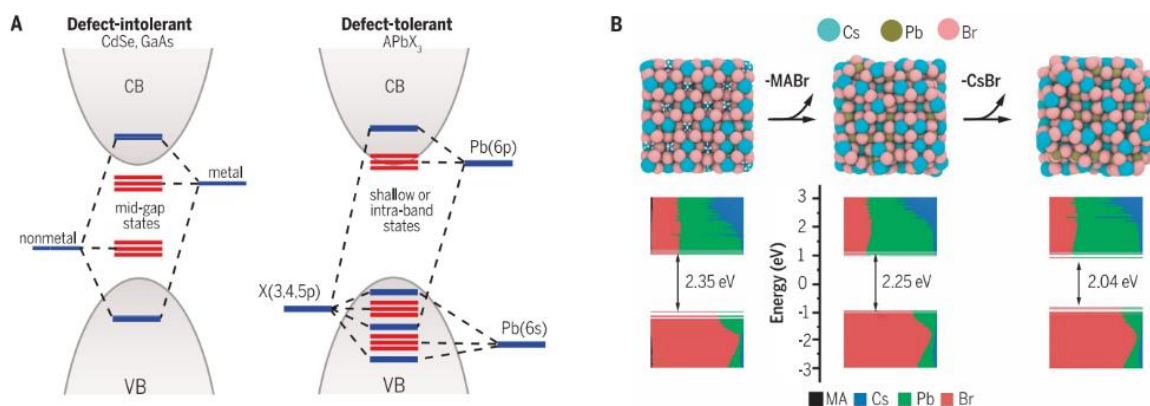


Рисунок 1.6. Дефектостійкість у LHP NC. (А) Схеми, що порівнюють електронні структури, нестійкі до дефектів, такі як для звичайних напівпровідників (наприклад, CdSe, GaAs та InP), та дефектостійкі, для LHP. Дефекти не діють як пастки у перовськітів галогенідів свинцю і тому є сприятливими для їх електронних та оптичних властивостей. (В) Діаграми електронних структур для

NC CsPbBr₃ на рівні PBE, де PBE є обмінно-кореляційним функціоналом Пердюю-Берка-Ернцергофа. Кожна лінія відповідає молекулярній орбіталі. Кожен колір вказує внесок типу атома (або фрагмента) для заданої молекулярної орбіталі. Зображення взято за посиланням.^[32]

Ця властивість забезпечує мінімальний вплив структурних недосконалостей на процеси радіаційної рекомбінації, що зумовлює високу яскравість PL та робить свинцево-галогенідні перовськіти перспективними матеріалами для використання у фотоелектронних, світлодіодних та квантово-оптичних пристроях нового покоління.^[31]

Крім того, м'яка та динамічна кристалічна ґратка LHP сприяє утворенню поляронів (квазічастинок, що виникають через взаємодію носія заряду з коливаннями ґратки), які можуть екранувати носії заряду від взаємодії з дефектами та розсіювання, захищаючи їх від процесів захоплення.^[25]

Час життя PL NC LHP зазвичай знаходиться в наносекундному діапазоні (1–50 нс) при кімнатній температурі, збільшуючись зі зменшенням енергії забороненої зони (тобто для йодидів він довший)^[26].

При криогенних температурах спостерігаються надзвичайно короткі часи життя, порядку сотень пікосекунд.^[33] Це дуже добре демонструється на рисунку 1.7d

Це пов'язано з унікальною тонкою структурою екситону в LHP NC. На відміну від більшості напівпровідників (наприклад, CdSe), де найнижчий екситонний стан є оптично "темним" (забороненим для випромінювання), що призводить до повільної люмінесценції при низьких температурах^[33], у LHP NC найнижчий триплетний екситонний стан є "яскравим" з високою силою осцилятора. Цей яскравий триплетний стан, що додатково розщеплюється на три

ортогональні, лінійно поляризовані підрівні через орторомбичну структуру та ефект Рашби, забезпечує дуже швидку випромінювальну рекомбінацію.^[34]

Детальніше з особливостями LHP NC як джерела однофотонного випромінювання можна ознайомитися на рисунку 1.7.

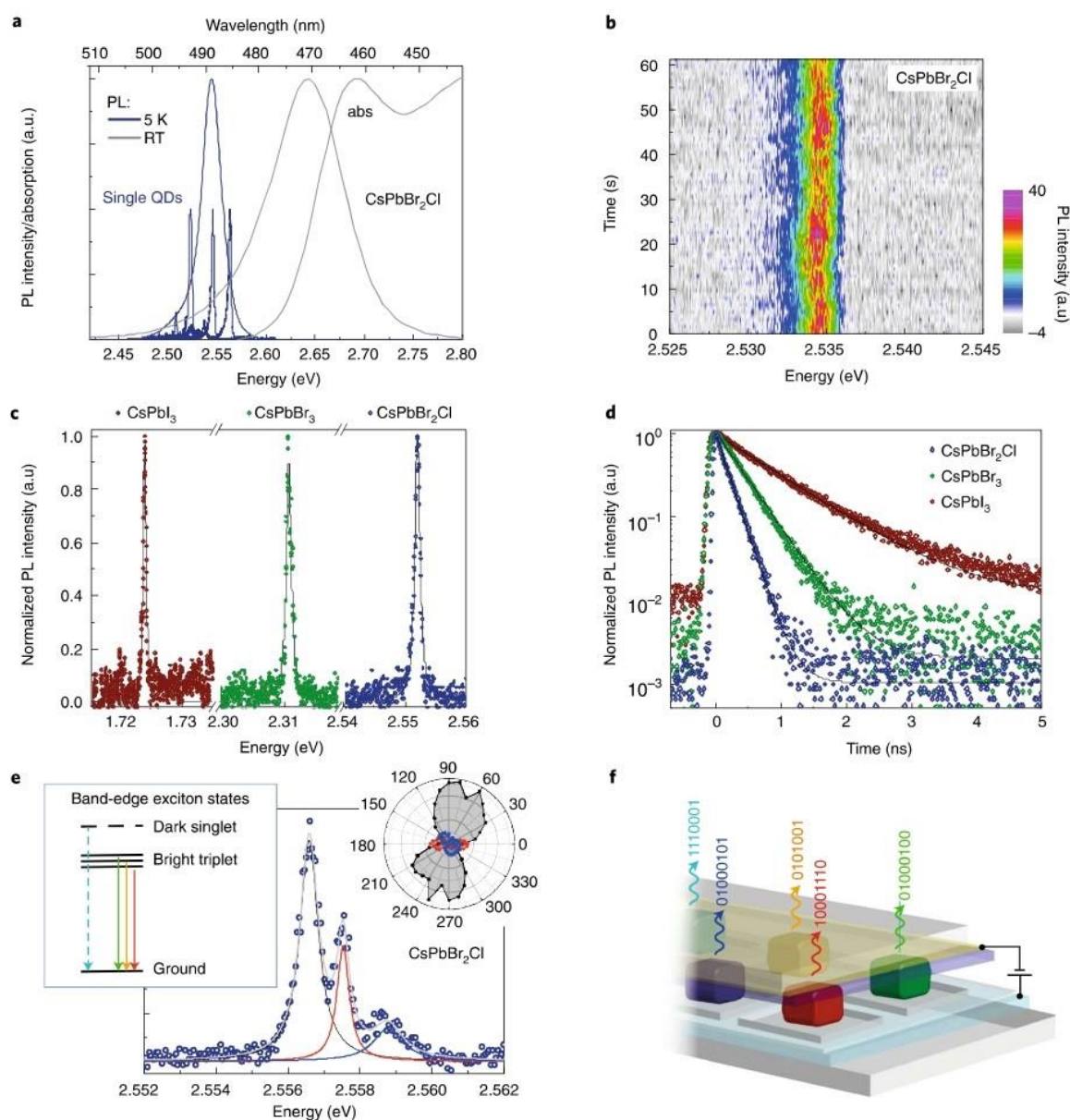


Рисунок 1.7. LHP NC як джерела однофотонного випромінювання. (а) Типові ансамблеві спектри поглинання та PL від CsPbBr₂Cl NC, записані при кімнатній температурі, ансамблевий спектр PL, записаний при T = 5K, та три

репрезентативні однокрапкові спектри. (b) Часовий ряд PL від одного CsPbBr₂Cl NCs при 6К, що демонструє стабільне випромінювання без мерехтіння та з мінімальною спектральною дифузиею. (c) Репрезентативні однокрапкові спектри від CsPbX₃ NCs різного складу. (d) Сліди PL з роздільною здатністю в часі для NCs різного складу. (e) Залежний від поляризації спектр PL одного CsPbBr₂Cl NCs. Вставка (угорі праворуч) показує поляризацію кожної зі спектральних особливостей. У цьому випадку спостерігаються три лінійно поляризовані піки PL. Схематичні зображення (угорі ліворуч) екситонних станів на краю зони в CsPbX₃ NCs, що включають трикратно розщеплений яскравий триплетний стан та темний синглетний стан. (f) Майбутні світлодіоди з індивідуально адресованими однокраповими випромінювачами. Зображення взято за посиланням ^[33].

Екситони в LHP мають суттєве значення при визначенні їхніх унікальних оптичних властивостей. Екситон — це зв'язаний стан електрона та дірки (електрон-діркова пара), які притягуються одне до одного через електростатичну кулонівську взаємодію. ^[35]

Оптичні характеристики LHP, що залежать від розміру, є прямим наслідком квантового обмеження (або конфайнменту). Цей ефект виникає, коли хвильова функція екситона ув'язнена в об'ємі NC, розміри якого менші за Боровський радіус екситона. Таке ув'язнення, яке є особливо сильним, наприклад, у нанопластинках, збільшує перекриття хвильових функцій електрона та дірки. У гетероструктурах типу "ядро/оболонка" обмеження екситона в ядрі, подалі від поверхневих дефектів, дозволяє досягти значно вищих PLQY люмінесценції. ^[36]

Ключовим параметром, що визначає оптичні властивості LHP, є енергія зв'язку екситона. В об'ємних кристалах вона відносно низька: для CsPbBr₃ її оцінюють у 33–40 меВ, а для CsPbI₃ — лише близько 15 меВ. Однак у NC ситуація

істотно змінюється — енергія зв'язку зростає зі зменшенням розміру частинок. Наприклад, у великих кубічних NC CsPbBr_3 (~11 нм) вона становить приблизно 30 меВ, тоді як у менших (~5,5 нм) підвищується до 50 меВ. У нанопластинках CsPbBr_3 завтовшки 3,4 нм сильне квантове обмеження призводить до надзвичайно високих значень енергії зв'язку екситона — до 120 меВ. [37]

Результати досліджень по NC детально продемонстровано на рисунку 1.8.

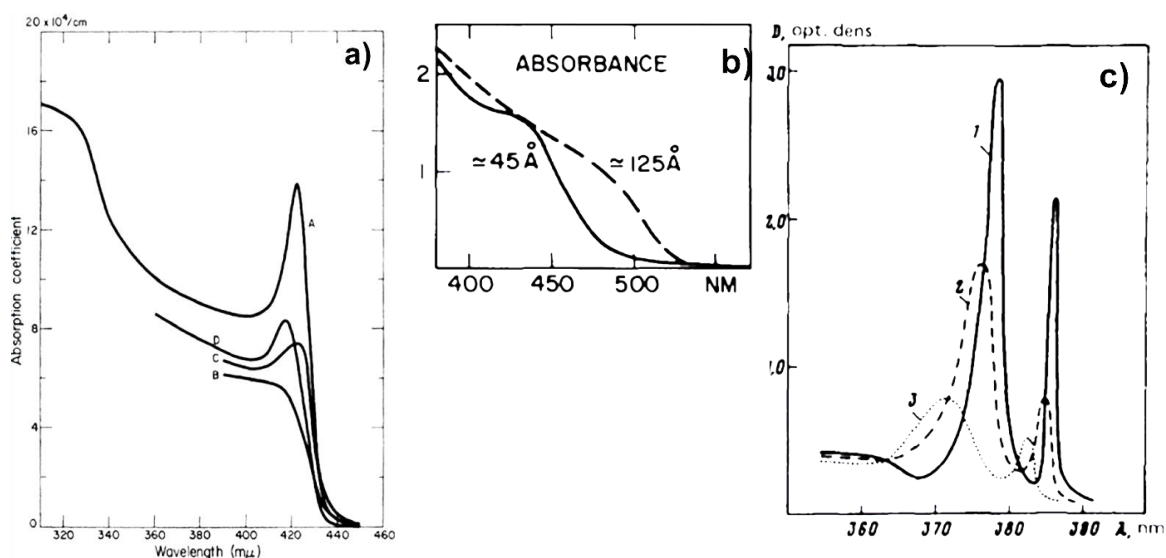


Рисунок 1.8. (а) Спектри поглинання NC AgI різних розмірів. Різкі особливості поглинання пов'язані з екситонними особливостями. [38] (б) Спектри поглинання

NC CuCl радіусом від 2,5 до 31 нм, вбудованих у скляну матрицю. Різкі екситонні особливості стають більш помітними при менших розмірах. [39] (с)

Спектри поглинання NC CdS , диспергованих у воді. Залежність краю поглинання від розміру чітко видно. [40] Зображення взято за посиланням [35].

Найбільш унікальною особливістю LHP є їхня тонка структура екситона. На відміну від традиційних напівпровідникових NC (наприклад, CdSe), у яких найнижчий екситонний стан є оптично «темним», що зумовлює повільну рекомбінацію (у діапазоні мікросекунд) при криогенних температурах, у NC

CsPbX_3 найнижчий триплетний стан є оптично «яскравим». ^[41] Цей яскравий триплет характеризується високою силою осцилятора та потрійним ортогональним розщепленням, що експериментально підтверджується спостереженням трьох лінійно поляризованих ліній емісії. Як наслідок, LHP демонструють аномально швидкі темпи випромінювальної рекомбінації. ^[42, 43]

Типові спектри пропускання CsPbBr_3 , CsPbI_2Br і CsPbI_3 , виміряні в широкому діапазоні температур 4,2–270 К, наведено на рисунках 1.9а–с. Спостерігається поступове зміщення енергії краю поглинання в короткохвильову область від CsPbI_3 через змішаний CsPbI_2Br до CsPbBr_3 , що підтверджує хорошу можливість регулювання ширини забороненої зони через заміщення галогену в кристалі. ^[44]

Для кожної сполуки спектр пропускання має єдиний мінімум за всіх температур, який зміщується в короткохвильову область і розширюється зі зростанням температури. Еволюцію енергії поглинання на краю забороненої зони з температурою показано на рисунку 1.9d. Встановлено, що ширина забороненої зони для всіх досліджуваних зразків має чітку монотонну залежність від температури.

Це відрізняє неорганічні LHP від органо-неорганічних галогенідних перовськітів, у яких під час фазових переходів до структур нижчої симетрії спостерігається збільшення ширини забороненої зони. Особливо важливим є результат для CsPbI_3 : він свідчить, що використана методика підготовки зразків дозволяє зберігати фотоактивну перовськітну фазу навіть при криогенних температурах. Спектри поглинання, зареєстровані під час охолодження, не показали жодних ознак переходу в жовту фазу, що підтверджує фіксацію кубічної структури зразка. У випадку CsPbBr_3 досліджували як вихідні зразки (орторомбічна фаза), так і відпалені при 250 °С, тобто вище температури переходу до кубічної фази. ^[45, 46]

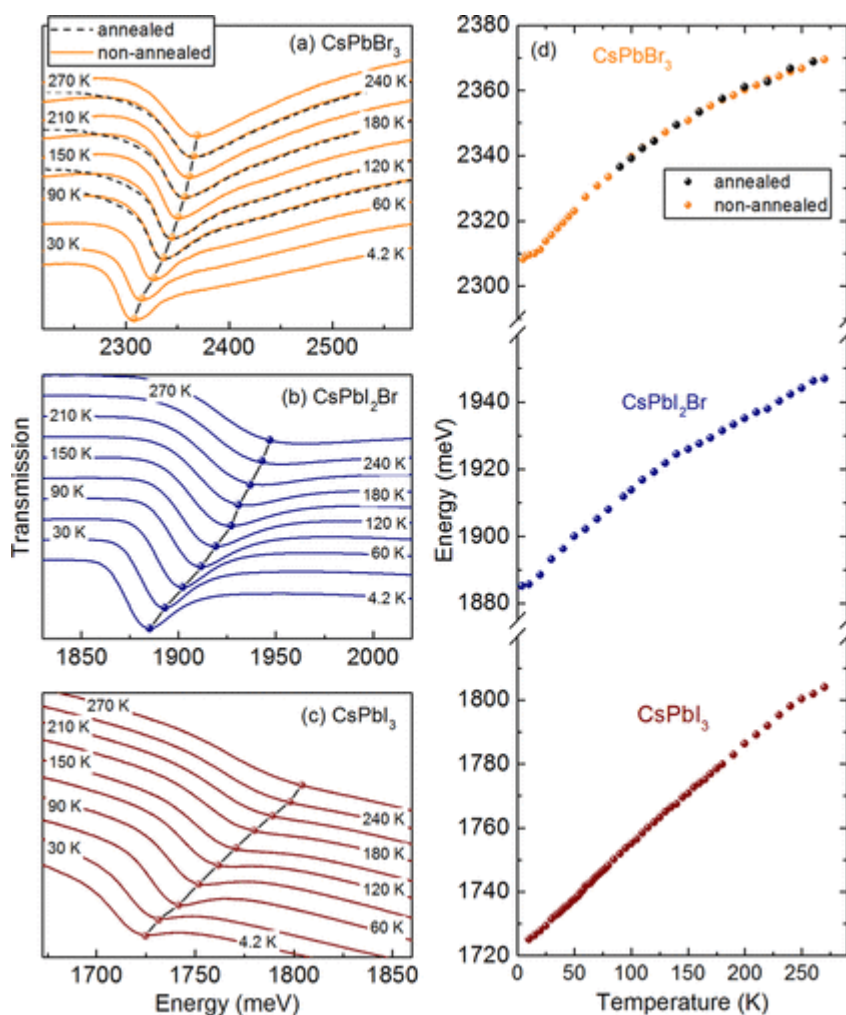


Рисунок 1.9. Спектри пропускання, виміряні за різних температур для (а) CsPbBr_3 , (b) CsPbI_2Br і (c) CsPbI_3 . Символами позначено еволюцію $1s$ -поглинання з температурою. (d) Енергія $1s$ -переходу (що відображає еволюцію ширини забороненої зони) як функція температури для трьох сполук. Для CsPbBr_3 наведені дані як для вихідних, так і для відпалених зразків. Зображення взято за посиланням ^[40].

Ідентичність отриманих спектрів пропускання та еволюції ширини забороненої зони свідчить, що відпал не впливає на електронну структуру CsPbBr_3 за умов експерименту. Це означає, що незалежно від термічної обробки

CsPbBr_3 завжди переходить в орторомбічну фазу нижче температури фазового переходу (88°C), а безперервна зміна ширини забороненої зони з температурою вказує на відсутність додаткових фазових переходів і на хорошу стабільність досліджуваних зразків. [40]

При криогенних температурах час життя їхньої люмінесценції становить лише кілька сотень пікосекунд, що приблизно в 1000 разів швидше, ніж у NC CdSe . При кімнатній температурі різниця енергій між яскравим триплетом і синглетним станом настільки мала (кілька меВ), що вони, по суті, змішані. [33]

При високих інтенсивностях збудження в LHP також спостерігається динаміка заряджених екситонів (тріонів) [47]. Їхня рекомбінація проявляється як окремих пік, зміщений у червону (низькоенергетичну) область спектра. Енергії зв'язку тріонів у LHP становлять від кількох до 25 меВ. Примітно, що PLQY тріонів при низьких температурах не сильно пригнічується Оже-рекомбінацією. [48]

Екситони також відіграють ключову роль у процесах сцинтиляції (перетворення високоенергетичного випромінювання у видиме світло). Коли рентгенівський фотон поглинається LHP, він створює гарячі носії заряду, які швидко термалізуються, утворюючи низькоенергетичні екситони. [22] У той час як в об'ємних сцинтиляторах екситони повинні мігрувати до центрів люмінесценції (і надмірна міграція є шкідливою), у NC LHP екситони, генеровані рентгенівськими променями, відразу просторово ув'язнені в межах NC завдяки ефектам квантового обмеження [2,22].

Подальша швидка радіаційна рекомбінація цих екситонів (у їхніх яскравих триплетних або синглетних станах) забезпечує інтенсивне сцинтиляційне світіння. Саме відсутність ефективного екситонного конфайнменту (через низьку енергію зв'язку) в об'ємних кристалах CsPbBr_3 є причиною їхньої дуже слабкої радіолюмінесценції порівняно з їхніми нанокристалічними аналогами. [2]

1.4. Можливості сцинтиляційних використань нанокристалів

Сцинтиляція, процес конверсії високоенергетичних фотонів (рентгенівського або гамма-випромінювання) у видиме світло, є має дуже широкий спектр застосувань, від медичної діагностики та дозиметрії до фізики високих енергій і перевірки безпеки.

Традиційні неорганічні сцинтилятори, такі як CsI:Tl або PbWO₄, зазвичай вирощуються методом Чохральського при екстремально високих температурах (>1700 °C) і мають обмежені можливості налаштування спектра випромінювання.^[49] У таких масивних сцинтиляторах, як PbWO₄ чи Bi₄Ge₃O₁₂, для ефективного випромінювання потрібно, щоб екситони мігрували на певну відстань до люмінесцентних центрів. Однак надмірна міграція екситонів є небажаною, оскільки може спричиняти післясвітіння або знижувати ефективність рентгенівської сцинтиляції. Крім того, традиційні сцинтилятори, активовані домішками, наприклад CsI:Tl або YAlO₃:Ce, не можуть забезпечити налаштовуване випромінювання, оскільки енергії їхніх електронних переходів є фіксованими.^[50,51]

На противагу їм, LHP NC із загальною формулою CsPbX₃ (де X = Cl, Br, I) демонструють поєднання високої гальмівної здатності до рентгенівського випромінювання, інтенсивної радіолюмінесценції та можливості низькотемпературного синтезу з розчину, і пам'ятаємо, що ці перовськітні NC можуть бути синтезовані в розчині при відносно низьких температурах, що відкриває шлях до простішого та дешевшого виробництва. Така ефективність пояснюється наявністю важкого атома свинцю та великими дифузійними довжинами електронів і дірок у цих матеріалах.^[13]

Під дією рентгенівського пучка квантові точки перовськітів демонструють вузьке та переналаштовуване випромінювання, що дозволяє реалізувати

багатоколірну візуалізацію рентгенівського випромінювання, недоступну для звичайних сцинтиляторів, спектр яких зазвичай фіксований. Завдяки малому розміру кристалів (близько 9–10 нм), екситони просторово обмежені, що збільшує перекриття хвильових функцій електрона і дірки. Це сприяє швидкій радіаційній рекомбінації, що призводить до просторового локалізування центрів люмінесценції та екситонів, які утворюються під дією рентгенівського випромінювання. [2, 22]

Перовськітні NC зарекомендували себе як надзвичайно чутливі матеріали, що відкриває широкі перспективи для створення гнучких та високоефективних рентгенівських детекторів. Розчинна обробка таких матеріалів дозволяє формувати тонкоплівкові сцинтилятори, зокрема на основі NC CsPbBr₃, які наносять методом спіно-коатингу. Приклад одного з них на рисунку 1.10. У розробленому пристрої цей шар забезпечує ефективну конверсію високоенергетичних рентгенівських фотонів у видиме світло, яке реєструється фотоелектронним помножувачем (ФЕП). [2, 17]

Ключовою перевагою отриманого детектора є рекордно низька межа виявлення на рівні 13 нГр/с, що приблизно у 400–420 разів нижче за стандартні дози, використовувані у медичній діагностиці (5,5 мкГр/с). Прилад демонструє лінійну залежність сигналу від інтенсивності випромінювання в широкому динамічному діапазоні (чотири порядки) та характеризується швидкою кінетикою загасання сцинтиляції (44,6 нс при збудженні джерелом ¹³⁷Cs).

Такий швидкий відгук вигідно відрізняє перовськітні NC від комерційних сцинтиляторів на кшталт CsI:Tl, які мають суттєвий недолік у вигляді ефекту післясвітіння. Відсутність інерційності робить ці матеріали ідеальними для динамічної рентгенівської візуалізації в реальному часі. Крім того, експериментально підтверджено стійкість NC до тривалого та циклічного опромінення. [2]

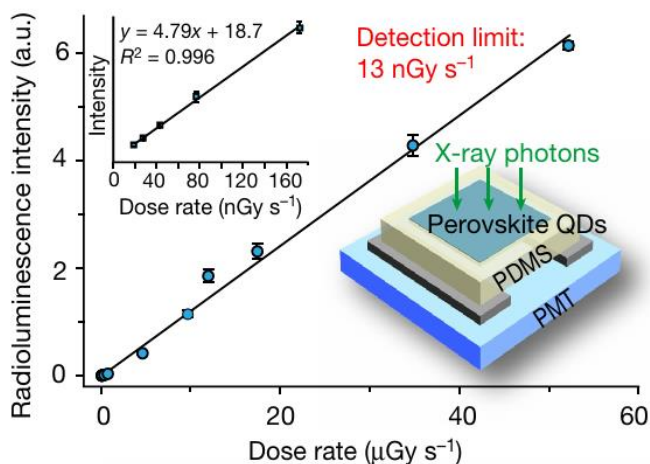


Рисунок 1.10. Інтенсивність радіюлюмінесценції для сцинтилятора на основі CsPbBr_3 як функція потужності дози. Ліва вставка показує профілі радіюлюмінесценції, виміряні при низьких потужностях дози. Межа виявлення 13 нГр с^{-1} виводиться з нахилу лінії апроксимації, зі співвідношенням сигнал/шум до 3. Права вставка показує схему рентгенівського фотодетектора, який складається з тонкої плівки н NC CsPbBr_3 (товщиною близько 120 мкм), шару полідиметилсилоксану (PDMS) та ФПП. Всі вимірювання проводилися тричі. Смуги похибки – це середнє \pm стандартне відхилення. Зображення взято за посиланням [2].

Практичну ефективність NC CsPbBr_3 було продемонстровано шляхом їх інтеграції у комерційні плоскопанельні рентгенівські детектори. Конструктивно такий детектор є багатошаровою структурою, що включає сенсорну панель на основі тонкоплівкових транзисторів, матрицю фотодіодів з аморфного кремнію ($\alpha\text{-Si}$), шар NC перовськіту товщиною близько 75 мкм та захисне покриття з алюмінієвої фольги товщиною 40 мкм (рисунок 1.11а, б). [2, 52]

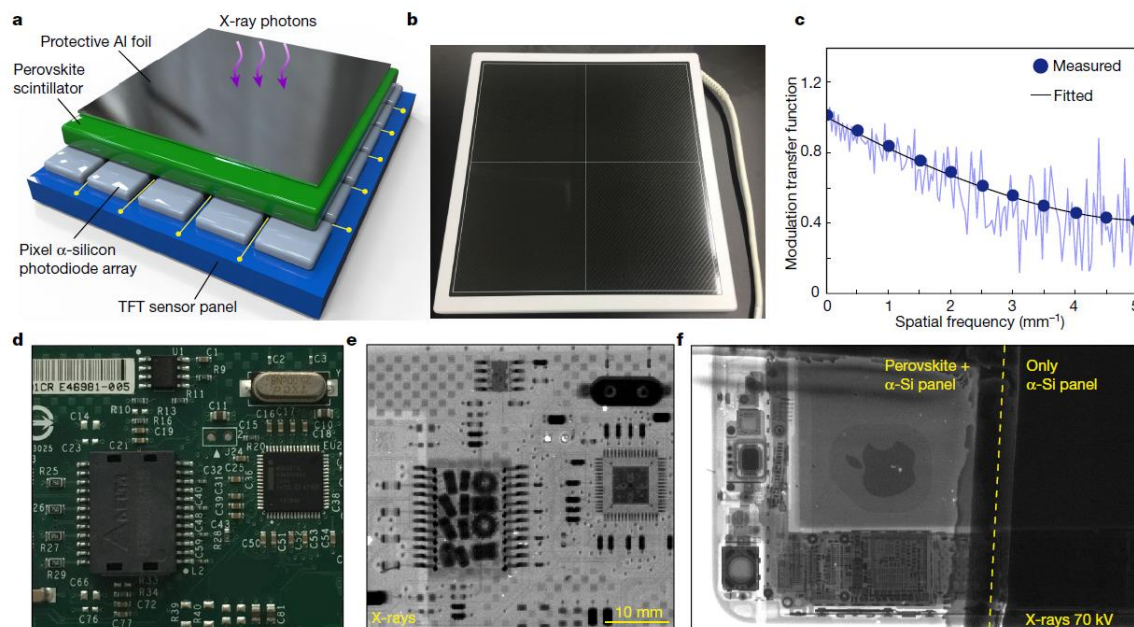


Рисунок 1.11. Прототип плоскпанельного детектора на основі NC перовськіту для цифрової радіографії. а) Багатошарова конструкція плоскпанельної рентгенівської системи візуалізації. б) Фотографія упакованого плоскпанельного детектора. с) Просторова роздільна здатність системи рентгенівської візуалізації, що характеризується функцією передачі модуляції при 15 мкГр рентгенівського опромінення. Сині кола та фіолетова лінія показують вимірні значення, а чорна лінія відповідає даним. d) e) Цифрова фотографія мережевої інтерфейсної карти (d) і відповідне рентгенівське зображення, отримане за допомогою плоскпанельного детектора (експозиція 70 кВ і $2,5 \text{ мГр} \cdot \text{с}^{-1}$ протягом 6 мс) (e). f) Порівняння рентгенівських зображень Apple iPhone, отриманих за допомогою перовскітного сцинтилятора, нанесеного на панель фотодіода α -Si (ліворуч) і лише за допомогою фотодіода α -Si (праворуч). Зображення взято за посиланням [2].

Випробування прототипу виявили значну перевагу над традиційними аналогами: функція передачі модуляції (MTF) досягає значення 0,72 при просторовій частоті 2,0 пари ліній на міліметр. Цей показник суттєво перевищує

характеристики стандартних сцинтиляторів на основі CsI:Tl (0,36), що свідчить про набагато вищу просторову роздільну здатність (рисунок 1.11с). Така висока чіткість зображення пояснюється фізичними властивостями тонкої плівки з наночастинок, у якій розсіювання світла є значно меншим порівняно з товстими шарами полікристалічної кераміки або мікростовпчастими структурами, що використовуються у комерційних сцинтиляторах.

Окрім просторової роздільної здатності, критичною перевагою перовськітних NC є їхні часові характеристики. На відміну від сцинтиляторів CsI:Tl, які страждають від ефекту післясвітіння (час загасання люмінесценції становить близько 1000 нс), NC перовськіту демонструють надшвидку реакцію на збудження із часом загасання всього 44,6 нс. Ця властивість робить їх ідеальними для систем динамічної рентгенівської візуалізації в реальному часі, де відсутність «шлейфу» зображення є критичною.

Ефективність розробленої системи було підтверджено на практиці: прототип дозволив отримати високоякісні зображення внутрішніх компонентів електронних плат та смартфона iPhone при використанні наднизької дози рентгенівського випромінювання — лише 15 мкГр (рисунок 1.11d–f).

Враховуючи можливість обробки цих матеріалів з розчинів та низьку температуру синтезу, вони є перспективними для масового виробництва ультрочутливих детекторів та гнучких рентгенівських сканерів великої площі. У порівнянні з традиційними матеріалами CsI:Tl, використання яких обмежене токсичністю талію та складним високотемпературним синтезом, перовськітні NC пропонують безпечнішу та технологічнішу альтернативу з вищим PLQY емісії.

2. МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСЬКІТНИХ НАНОКРИСТАЛІВ

Для реєстрації спектрів фотолюмінесценції (PL) та спектрів збудження люмінесценції перовськітних NC використовувався високочутливий спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США). Оптична схема приладу базується на використанні 150-ватної ксенонової лампи як джерела безперервного випромінювання та фотоелектронного помножувача R-928 (Hamamatsu, Японія) в якості як детектора. [53]

Робочий спектральний діапазон установки становить 190–900 нм, що повністю покриває область поглинання та емісії досліджуваних зразків. Висока спектральна роздільна здатність забезпечується двома монохроматорами з фокусною відстанню 20 см.

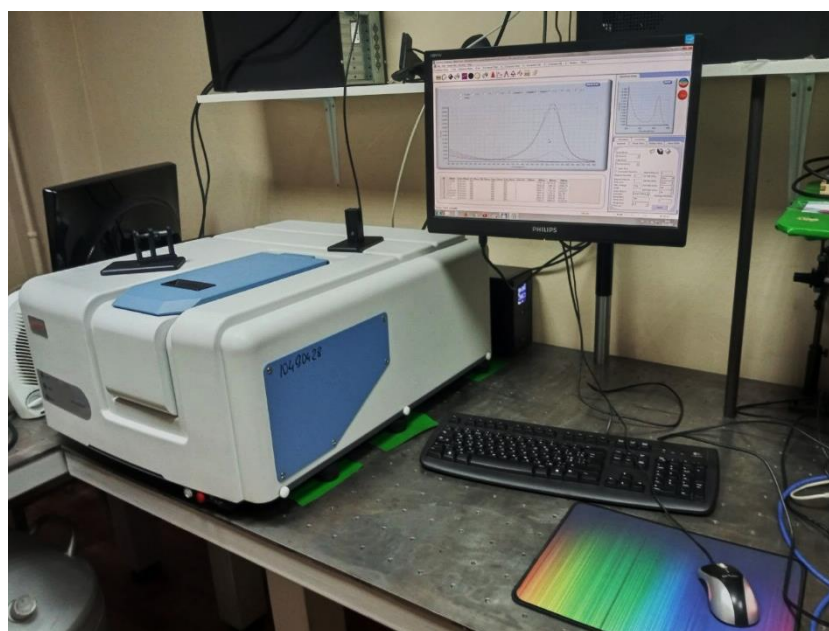


Рисунок 2.1. Спектрофлуориметр Lumina. Фото зроблено в лабораторії Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

У ході вимірювань використовувалися змінні спектральні щілини (від 0,5 нм до 20 нм), що дозволило оптимізувати співвідношення сигнал/шум. Зокрема, мінімальна смуга пропускання у 0,5 нм дала змогу зафіксувати тонку структуру спектрів та отримати детальну інформацію про енергетичні переходи в НС. Для усунення впливу розсіяного світла та ліній другого порядку дифракції застосовувався набір відсікаючих світлофільтрів (320, 435 та 530 нм).^[53]

Вимірювання часів життя збуджених станів та реєстрація кривих загасання люмінесценції проводилися методом корельованого за часом підрахунку одиничних фотонів на базі пікосекундного спектрофлуориметра Fluotime 200 (PicoQuant, Німеччина).

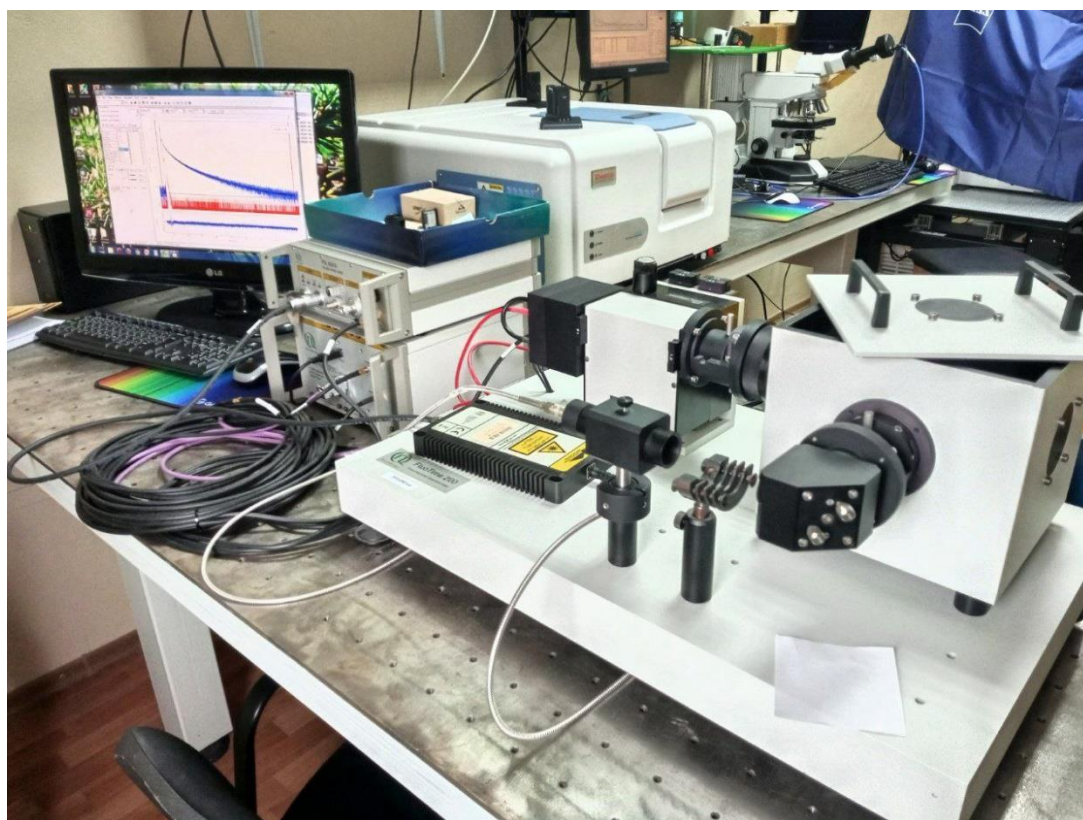


Рисунок 2.2. Спектрофлуориметр Fluotime 200. Фото зроблено в лабораторії Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Оптична система приладу реалізована в стандартній L-геометрії. Збудження зразків здійснювалося за допомогою пікосекундних лазерних діодних модулів з довжинами хвиль 379, 439 та 531 нм, що дозволяло селективно збуджувати перовськітні структури в області їх фундаментального поглинання. [54].

Для виділення корисного сигналу люмінесценції та відсікання розсіяного лазерного випромінювання використовувалися довгохвильові фільтри (Longpass) HQ460LP та HQ560LP виробництва Chroma (США). Часова роздільна здатність системи (апаратна функція або IRF — Instrument Response Function) становила близько 100 пс. Профіль IRF визначався експериментально шляхом вимірювання розсіювання світла на колоїдному розчині кремнезему (Ludox). Обробка експериментальних даних та розрахунок часів загасання τ виконувалися методом ітеративної деконволюції (згортки) виміряного сигналу з апаратною функцією приладу за допомогою спеціалізованого програмного пакету FluoFit (PicoQuant).

Визначення однорідності розподілу нанокристалів у плівках і їх товщини проводилося з використанням конфокального лазерного скануючого мікроскопа ZEISS LSM 900 для матеріалів (Carl Zeiss, Німеччина) (Рис. 2.3).

ZEISS LSM 900 для матеріалів – це високоякісний конфокальний лазерний скануючий мікроскоп для застосувань у матеріалознавстві, включаючи 2D та 3D аналіз. Він використовується для характеристики таких матеріалів, як метали, полімери та напівпровідники, шляхом неруйнівної оцінки топографії та шорсткості поверхні, визначення товщини покриття та виконання мультимодального аналізу за допомогою таких методів, як поляризація та флуоресценція. Також може використовуватися для візуалізації та аналізу клітин, тканин і динамічних біологічних процесів з високою роздільною здатністю, створюючи детальні 3D-реконструкції.

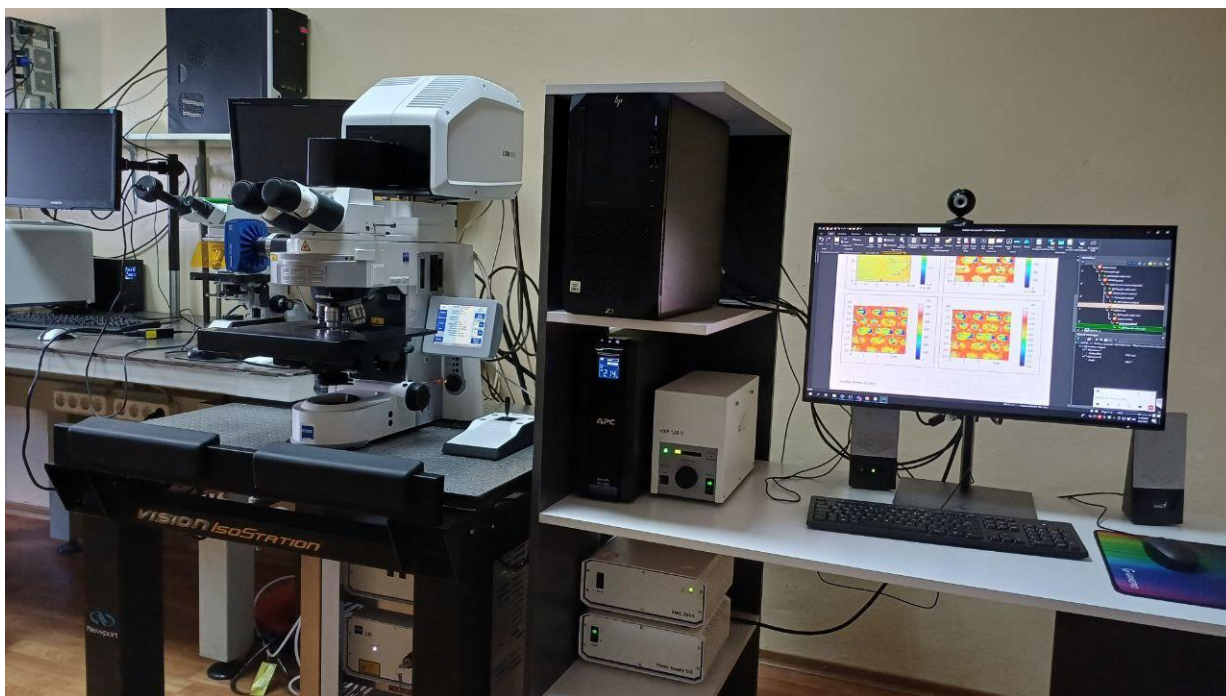


Рисунок 2.3. Конфокальний лазерний скануючий мікроскоп ZEISS LSM 900 для матеріалів. Фото зроблено в лабораторії Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Для приготування зразків, 30 мкл прекурсорів перовськітних нанокристалів (ПНК) у ДМСО додавалися до 500 мкл розчину ПММА у хлороформі. Відразу після додавання відбувалося формування нанокристалів, що супроводжувалося появою інтенсивного забарвлення розчину (Рис. 2.4).

Приготовлений розчин ПНК у хлороформі з ПММА наносився на скляну підкладку і розкручувався при заданій швидкості обертання протягом заданого часу за допомогою спін-коатера (Рис. 2.5а). Отримані таким чином плівки були однорідними і достатньо тонкими (Рис. 2.5б).

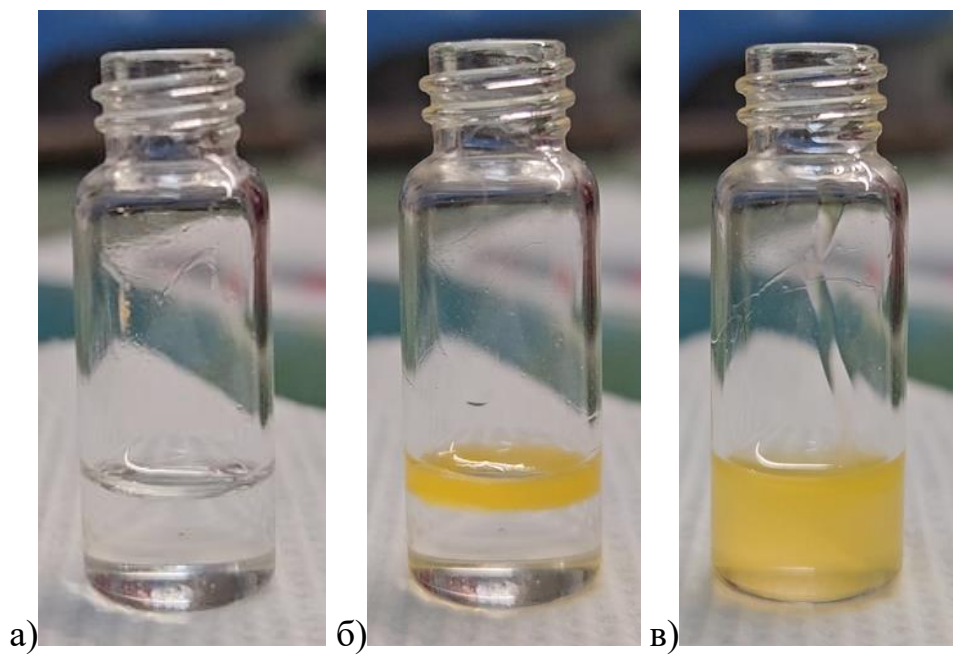


Рисунок 2.4. Формування нанокристалів у розчину ПММА у хлороформі: а) висхідний розчин, б) відразу після додавання прекурсорів ПНК, в) перемішаний розчин для однорідного розподілу ПНК.

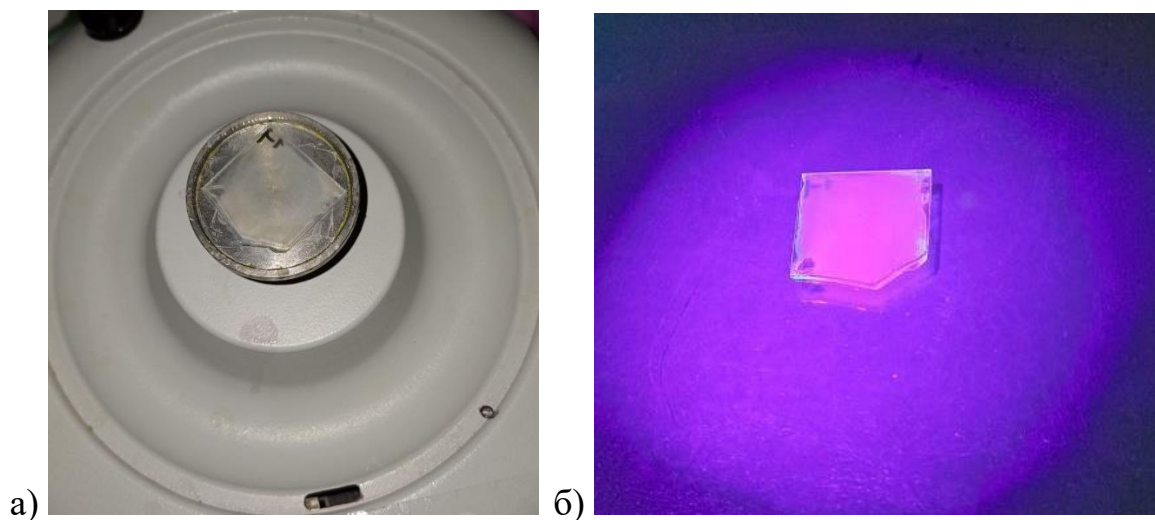


Рисунок 2.5. а) підкладка з плівкою на тримачі спін-коатера, б) плівка при УФ опроміненні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ЇХ АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ

3.1. Характеризація розподілу нанокристалів у плівках і товщини плівок

Основною проблемою, виявленою у попередніх дослідженнях (при виконанні бакалаврської дипломної роботи) при виготовленні плівок ПММА, які містять ПНК, методом наливу, був неоднорідний розподіл нанокристалів у плівці через їх агломерацію впродовж достатньо довгого (від 3 годин) процесу полімеризації плівок. Оскільки при використанні процесу спін-коатінгу час виготовлення плівок становить лише кілька хвилин, можна було очікувати, що при цьому можна досягти більш однорідного розподілу ПНК.

Дійсно, при аналізі зображень плівок, отриманих з використанням конфокального лазерного скануючого мікроскопа було показано, що нанокристали достатньо добре розподілені по всьому об'єму плівок (Рис. 3.1).

Для того, щоби оцінити товщину плівки, використовували топографічний режим роботи мікроскопа з визначенням відстаней між поверхнями, що добре розсіюють світло: поверхня розділу повітря-плівка і поверхня розділу плівка-скло (Рис. 3.2). Оцінка товщини по різних ділянках зображення дала середнє значення 41 мкм.

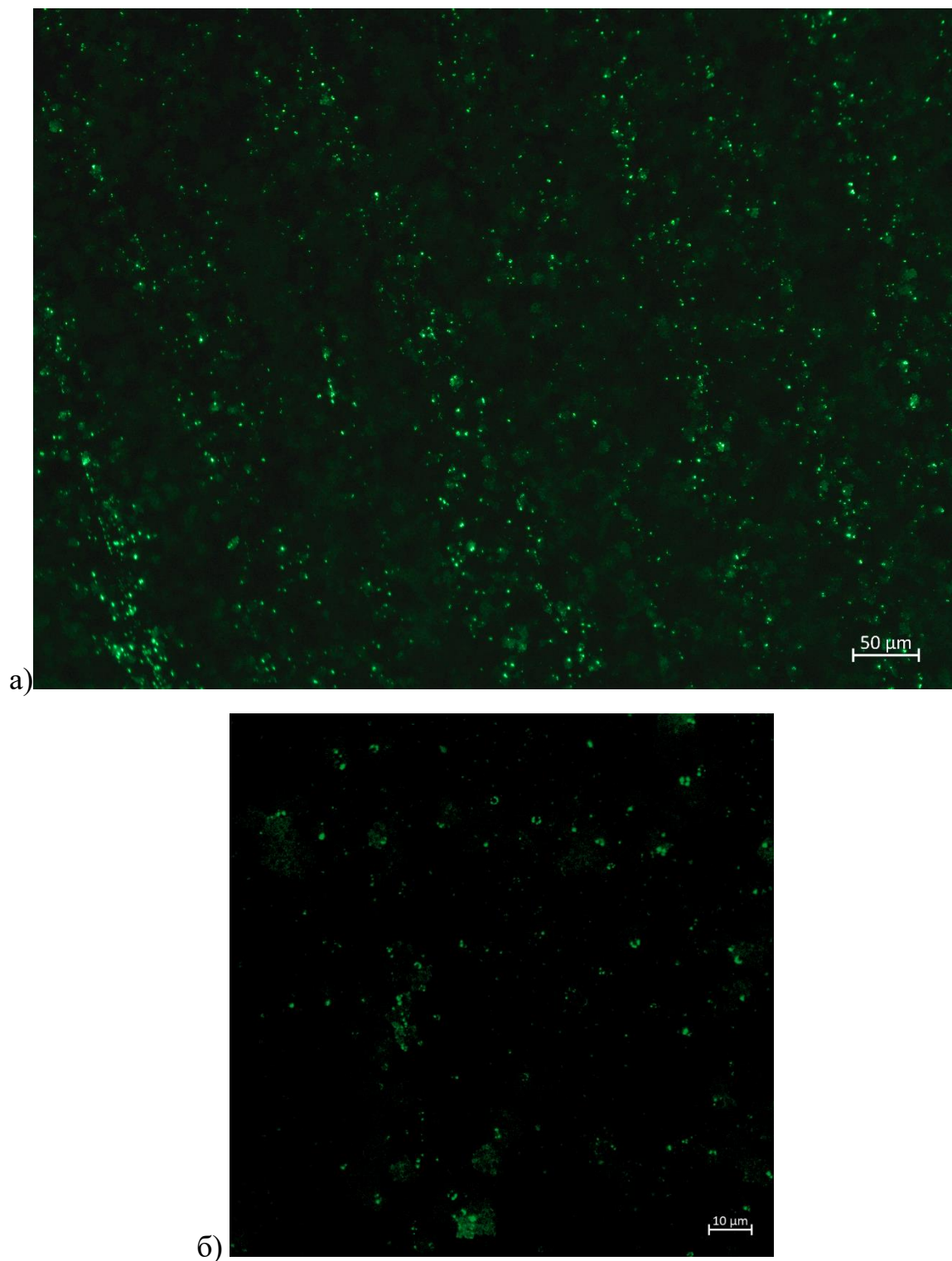


Рисунок 3.1. Люмінесцентне зображення плівки при збудженні: а) світлом ртутної лампи з використанням набору світлофільтрів 10 Alexa, об'єтивів 20^x; б) лазером з довжиною хвилі випромінювання 405 нм, об'єтивів 50^x.

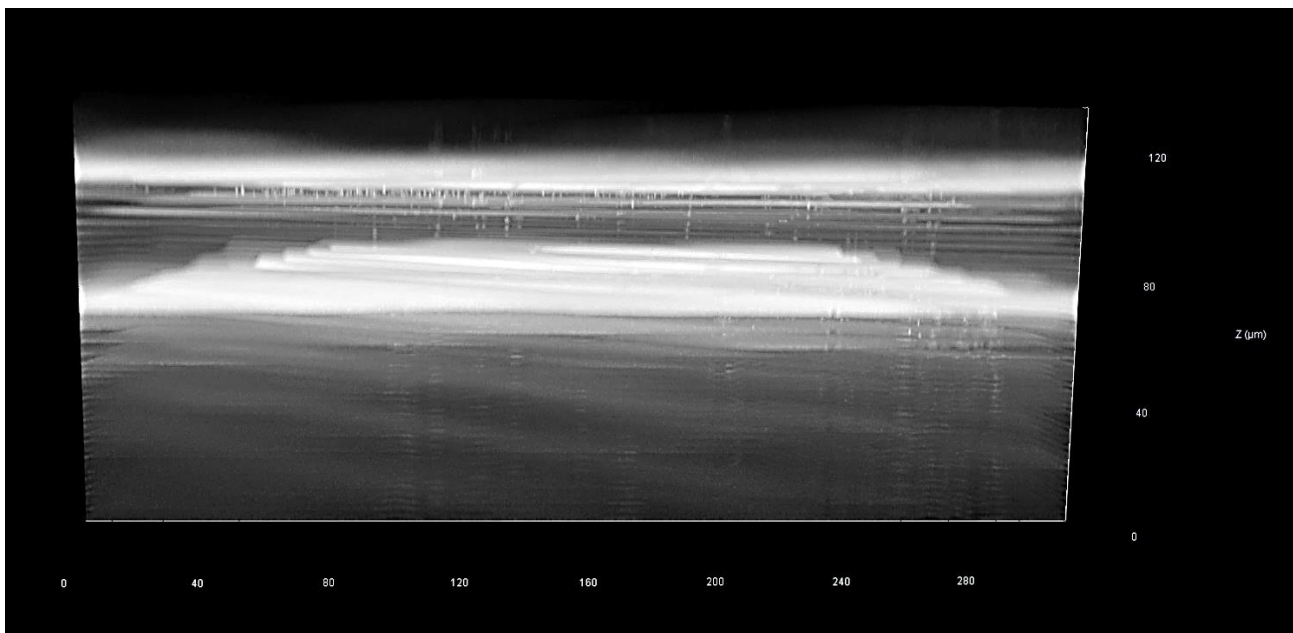


Рисунок 3.2. Оцінка товщини плівки по відстані між її поверхнями, на яких добре розсіюється світло.

3.2. Люмінесцентні властивості тонких плівок ПММА, що містять ПНК різного складу

Було приготовлено методом спін-коатінгу ПММА плівки, що містять ПНК складу CsPbBr_3 , CsPbBr_2Cl , CsPbBrCl_2 і CsPbCl_3 , та отримано їх спектри люмінесценції при однаковому збудженні $\lambda_{36} = 380$ нм (Рис. 3.3). Видно, що у спектрах крім смуг люмінесценції ПНК з максимумами $\lambda_{\text{макс}} = 515$ нм (CsPbBr_3), $\lambda_{\text{макс}} = 497$ нм (CsPbBr_2Cl) і $\lambda_{\text{макс}} = 467$ нм (CsPbBrCl_2) спостерігається інтенсивна короткохвильова спадаюча лінія, яка не дозволяє розрізнити смугу люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , максимум якої має розташовуватися приблизно на $\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм (Рис. 3.3). З огляду на дуже малу товщину полімерних плівок (~ 40 мкм) і, відповідно, малу концентрацію ПНК, можна припустити, що ця лінія відноситься до краю смуги люмінесценції ПММА.

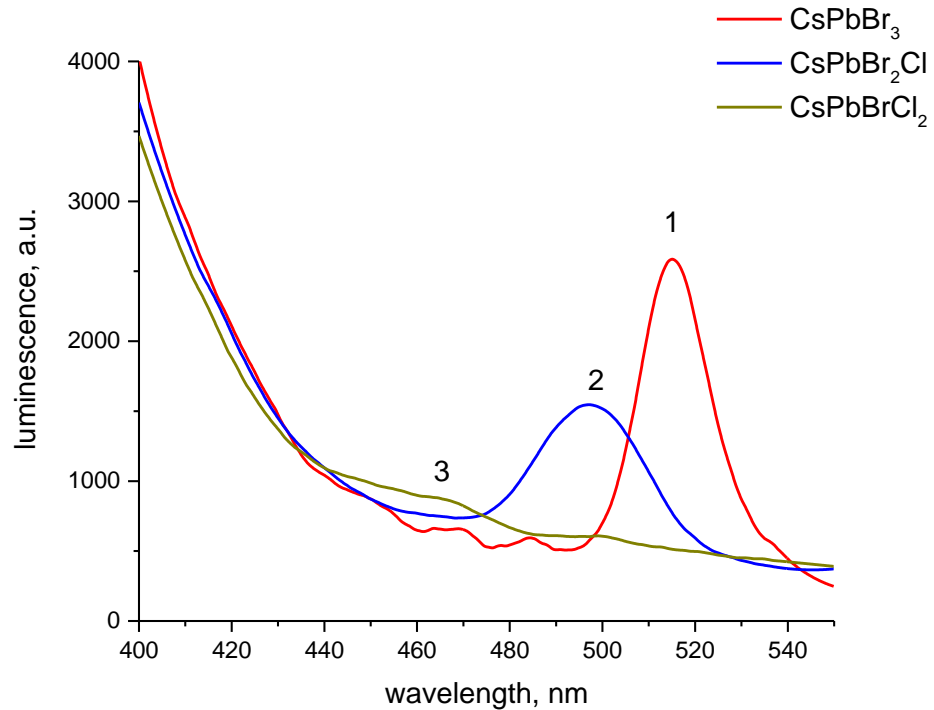
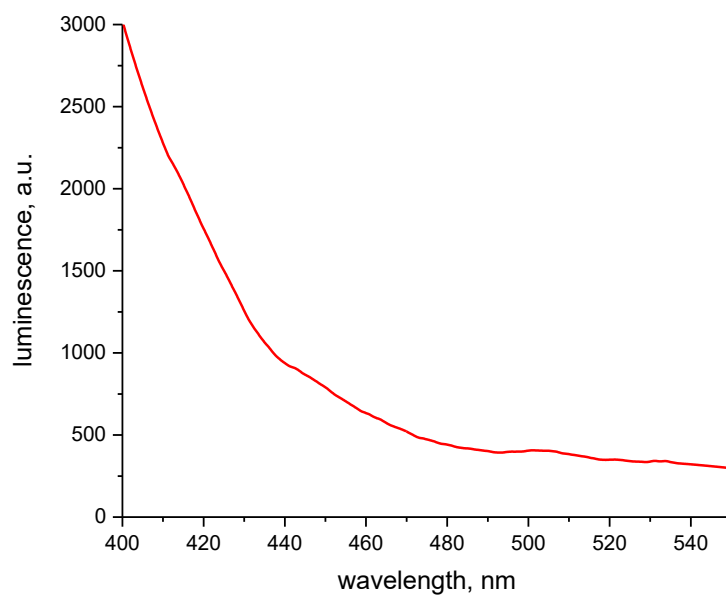
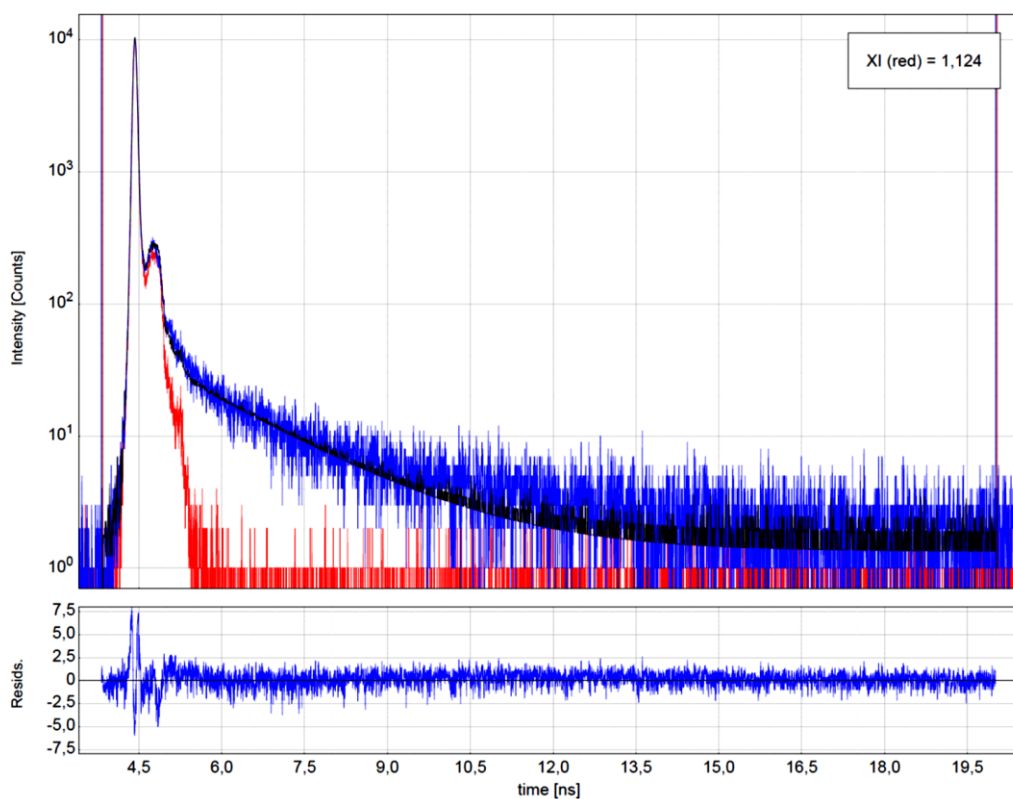


Рисунок 3.3. Спектри люмінесценції ($\lambda_{36} = 380$ нм) ПНК складу CsPbBr_3 (1), CsPbBr_2Cl (2) і CsPbBrCl_2 (3) у тонких плівках ПММА.

Дійсно, при збудженні чистої плівки ПММА на довжині хвилі збудження ПНК ($\lambda_{36} = 380$ нм) у спектрі люмінесценції спостерігається та сама спадаюча лінія, що присутня у спектрах ПНК (Рис. 3.4а). Її крива загасання (Рис. 3.4а) робить дуже значний внесок розсіювання збуджуючого світла і може бути апроксимована моноекспонентою із часом життя 1,8 нс. Таким чином, у кривих загасання люмінесценції ПНК можна очікувати малий внесок люмінесценції ПММА.



a)



б)

Рисунок 3.4 Люмінесцентні властивості плівки ПММА при збудженні $\lambda_{36} = 380$ нм: а) спектр люмінесценції, б) крива загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{реєстр}} = 420$ нм).

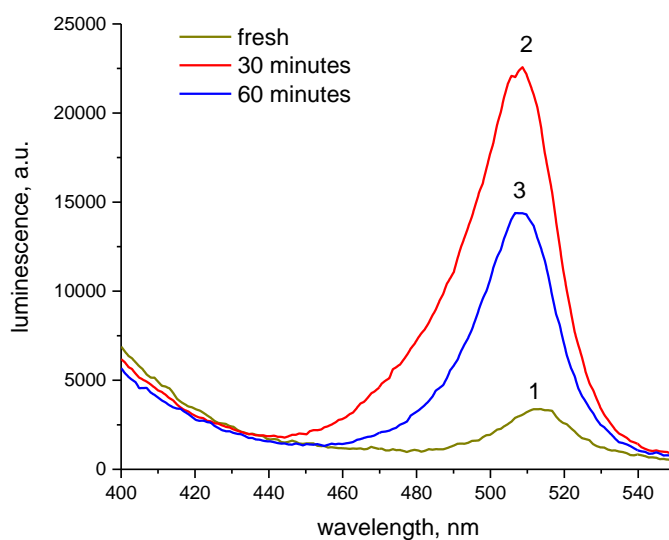
З аналізу інтенсивностей люмінесценції ПНК можна зробити висновок, що всі ПНК у цих зразках не виявляють інтенсивної люмінесценції (а значить і високого квантового виходу люмінесценції). Інтенсивність люмінесценції CsPbBr_3 є найбільшою, а ширина її смуги є найменшою. При цьому ПНК складу CsPbBrCl_2 і CsPbCl_3 недоцільно надалі досліджувати у створених тонких плівках.

Для покращення люмінесцентних властивостей ПНК, сформованих у тонких плівках ПММА методом спін-коатінгу, були проведені дослідження з оптимізації умов виготовлення плівок. Зокрема, було виявлено, що відразу після приготування плівок доцільно їх поміщати до сушильної шафи і витримувати не менше 3 годин при температурі приблизно 60°C . Це дозволяє покращити ступінь полімеризації плівок. У подальшому, всі плівки, що досліджувалися, підлягали такому висушуванню.

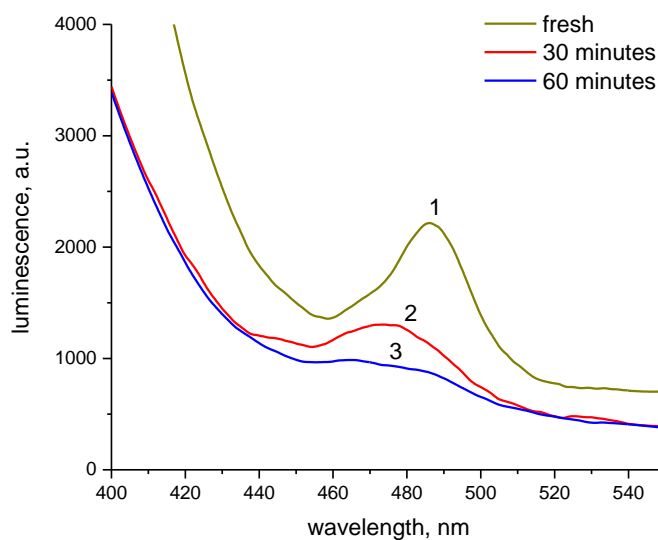
Крім покращення процесу полімеризації плівок залишається відкритим питання щодо присутності у розчинах невеликої кількості ДМСО, яке може залишатися у плівках і впливати на стабільність нанокристалів.

Ще одне питання пов'язане з процесом формування ПНК у хлороформному розчині перед формуванням плівок. Було помічено, що через 2-3 години (у залежності від навколишньої температури) після їх утворення нанокристали осідають на дно посуду. Це означає, що у розчині відбувається агрегація окремих маленьких нанокристалів.

Таким чином, було проведено дослідження залежності люмінесцентних властивостей ПНК CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl від часу «вистоювання» розчину після утворення нанокристалів і часу подальшого зберігання приготуваних плівок при нормальних умовах.



а)



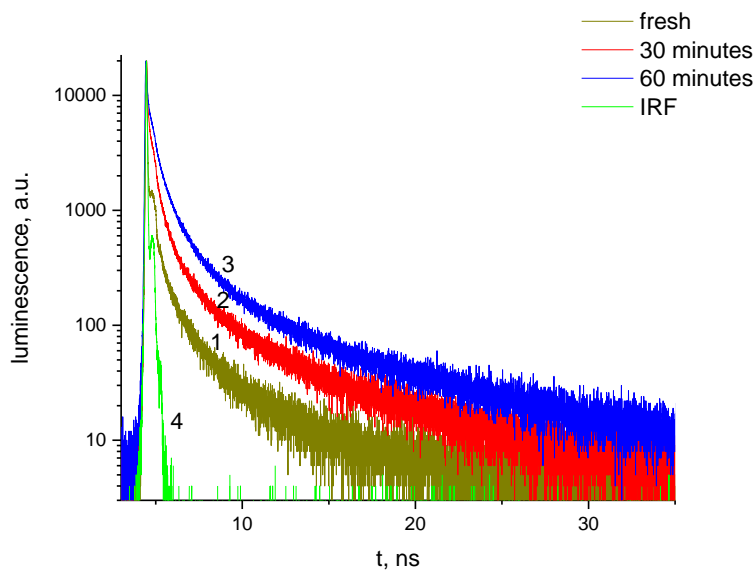
б)

Рисунок 3.5 Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{зб}} = 380$ нм) ПНК CsPbBr_3 (а) і CsPbBr_2Cl (б) для плівок ПММА, що були приготвлені: 1 – відразу після формування нанокристалів, 2 – через 30 хвилин і 3 – через 60 хвилин після формування ПНК у розчині.

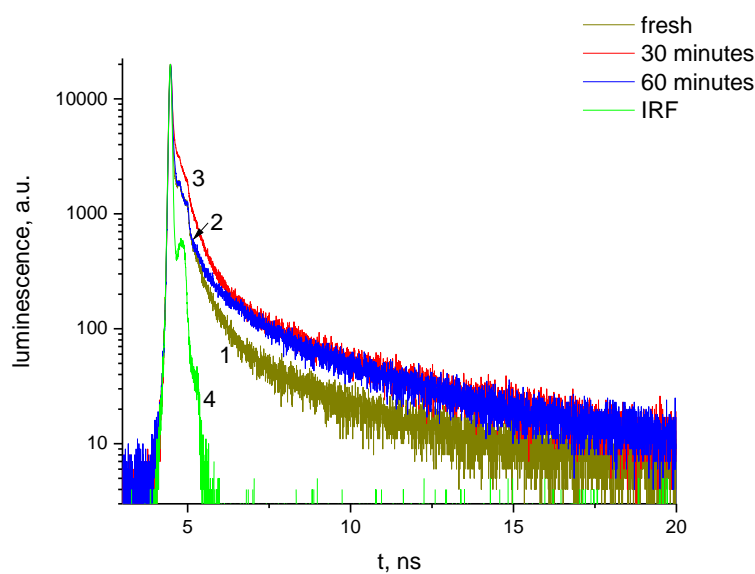
На Рис. 3.5 наведено спектри люмінесценції ПНК CsPbBr_3 (а) і CsPbBr_2Cl (б) для плівок ПММА, що були приготвлені методом спін-коатінгу відразу після

формування нанокристалів (криві 1), через півгодини «вистоювання» розчину з ПНК (криві 2) і через годину після формування ПНК (криві 3). Видно, що спектри люмінесценції змінюються залежно від часу «вистоювання» ПНК у розчині. Для обох типів ПНК спостерігається зсув максимумів люмінесценції у короткохвильову область: для CsPbBr_3 – з 515 нм до 508 нм, а для CsPbBr_2Cl – з 487 нм до 474 нм (Рис. 3.5), що може бути пов'язане із впливом ДМСО на ПНК. Але з точки зору інтенсивностей люмінесценції спостерігаються абсолютно різні тенденції: для свіжеприготовлених плівок спектри люмінесценції CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl були співставні зі спектрами невисушених зразків (Рис. 3.3), хоча і з більш інтенсивною люмінесценцією. Але для плівок CsPbBr_3 , які були приготовлені через 30 і 60 хвилин після формування ПНК у розчині, спостерігається значне підсилення інтенсивності люмінесценції, яка стає набагато інтенсивнішою, ніж край світіння ПММА (Рис. 3.5а). При цьому зразок, витриманий 30 хвилин, виявляє найбільшу інтенсивність люмінесценції. Навпаки, для плівок CsPbBr_2Cl спостерігається поступове зменшення інтенсивності люмінесценції ПНК із зростанням часу витримки (Рис. 3.5б). На даний момент пояснення настільки різній поведінці схожих ПНК ми не маємо і це буде встановлюватися у подальших дослідженнях.

Крім інтенсивності люмінесценції дуже важливим параметром є час життя ПНК різного складу у полімерній плівці. Тому були виміряні криві загасання люмінесценції для отриманих зразків (Рис. 3.6). Видно, що для обох типів ПНК криві загасання не моноекспонентні, при цьому часи загасання менші для CsPbBr_2Cl .



а)



б)

Рисунок 3.6 Криві загасання люмінесценції ($\lambda_{36} = 380$ нм) ПНК CsPbBr_3 (а, $\lambda_{\text{реєстр}} = 515$ нм) і CsPbBr_2Cl (б, $\lambda_{\text{реєстр}} = 480$ нм) для плівок ПММА, що були приготовлені: 1 – відразу після формування нанокристалів, 2 – через 30 хвилин і 3 – через 60 хвилин після формування ПНК у розчині. Крива 4 – апаратна функція.

Криві загасання апроксимувалися двох- або трьохекспоненційними функціями. Результати вимірювання часів загасання представлені у Табл. 3.1, де $\tau_{\text{сер}}$ – це усереднене значення за амплітудою.

Таблиця 3.1 Часи життя для ПНК CsPbBr₃ і CsPbBr₂Cl у плівках ПММА.

Плівка	CsPbBr ₃		CsPbBr ₂ Cl	
	$\tau_{\text{сер}}$, нс	τ , нс	$\tau_{\text{сер}}$, нс	τ , нс
свіжа	0,73	0,41 (82,5%)	0,49	0,38 (96%)
		1,6 (15%)		3,1 (4%)
		6,45 (2,5%)		
Через 30 хвилин	0,45	0,23 (85%)	0,45	0,28 (89%)
		1,1 (13,5%)		1,05 (9%)
		6,2 (1,5%)		5,1 (2%)
Через 60 хвилин	0,91	0,33 (76%)	0,34	0,13 (80%)
		1,7 (19%)		0,66 (17%)
		6,9 (5%)		4,15 (3%)

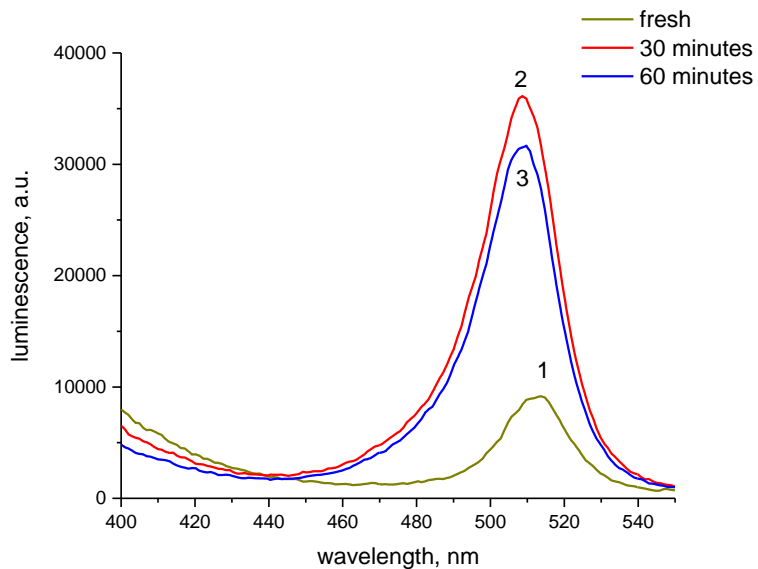
Як можна побачити, для всіх ПНК у тонких ПММА плівках середній час життя менший за 1 нс, що є дуже перспективним для подальших застосувань таких плівок. При цьому, ПНК CsPbBr₂Cl демонструють поступове скорочення часу життя при зростанні часу витримку ПНК у розчинах. З урахуванням одночасного зменшення інтенсивності люмінесценції, можна зробити висновок про гасіння люмінесценції ПНК CsPbBr₂Cl при довшій витримці їх у розчині після формування. На відміну від них, ПНК CsPbBr₃ демонструють найкоротший час життя для плівок, інтенсивність люмінесценції для яких найбільша. Це робить такі плівки дуже перспективними для розробки швидких сцинтиляційних матеріалів.

Оцінка квантового виходу люмінесценції для плівки CsPbBr_3 , приготовленої через 30 хвилин після формування ПНК, проведена з використанням інтегруючої сфери, показала достатньо високе значення $\sim 27\%$, що також є дуже перспективним показником для застосувань таких плівок.

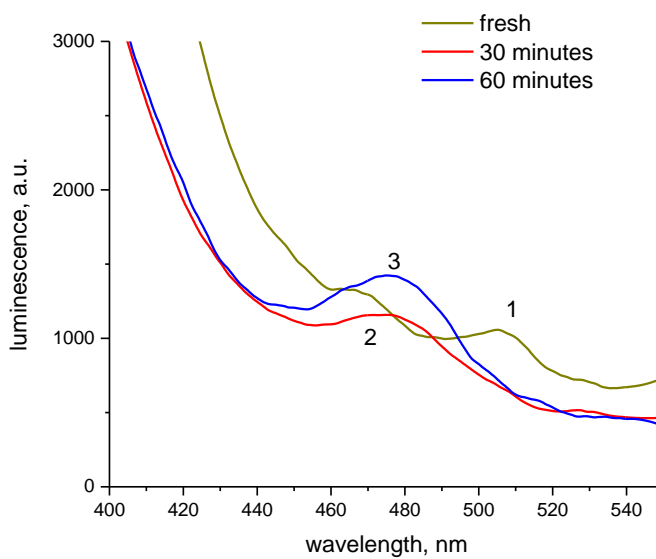
Але наявність у плівках залишків ДМСО і контакт їх із оточуючим середовищем, особливо із водяною парою у повітрі, можуть призвести до подальшого погіршення властивостей ПНК, введених до тонких плівок ПММА. Тому отримані плівки були збережені і досліджені через певний час після приготування (через тиждень, 3 і 6 тижнів). Були виміряні відповідні спектри люмінесценції та криві загасання для всіх зразків (Рис. 3.7-3.9 і Табл. 3.2-3.4).

Таблиця 3.2 Часи життя для ПНК CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl у плівках ПММА через 1 тиждень після приготування.

Плівка	CsPbBr_3		CsPbBr_2Cl	
	$\tau_{\text{сер}}, \text{нс}$	$\tau, \text{нс}$	$\tau_{\text{сер}}, \text{нс}$	$\tau, \text{нс}$
свіжа	0,63	0,38 (87%)	0,79	0,79 (92%)
		1,56 (11%)		4,34 (8%)
		7,05 (2%)		
Через 30 хвилин	0,89	0,38 (70%)	0,89	0,29 (75%)
		1,48 (27%)		1,75 (19%)
		7,28 (3%)		6,1 (6%)
Через 60 хвилин	0,61	0,29 (77,5%)	1,88	0,78 (70,5%)
		1,21 (20,5%)		4,5 (29,5%)
		6,85 (2%)		



a)



б)

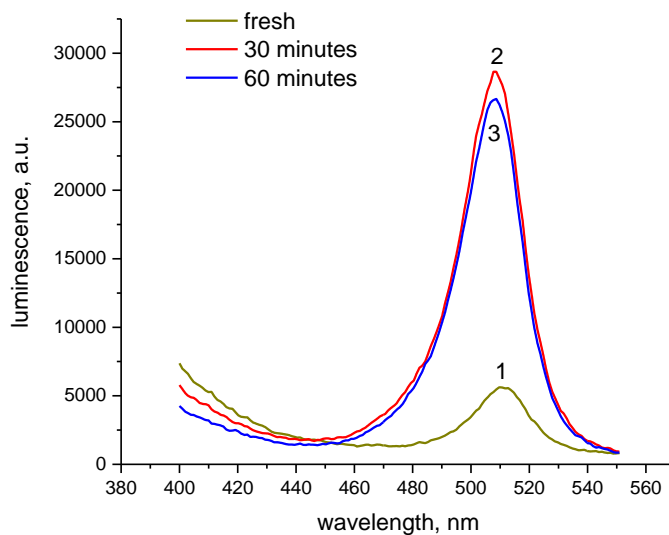
Рисунок 3.7 Спектри люмінесценції ($\lambda_{36} = 380$ нм) ПНК CsPbBr₃ (а) і CsPbBr₂Cl (б) для плівок ПММА, спектрів, яких були показані на Рис. 3.5, через 1 тиждень після приготування зразків.

Таблиця 3.3 Часи життя для ПНК CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl у плівках ПММА через 3 тижні після приготування.

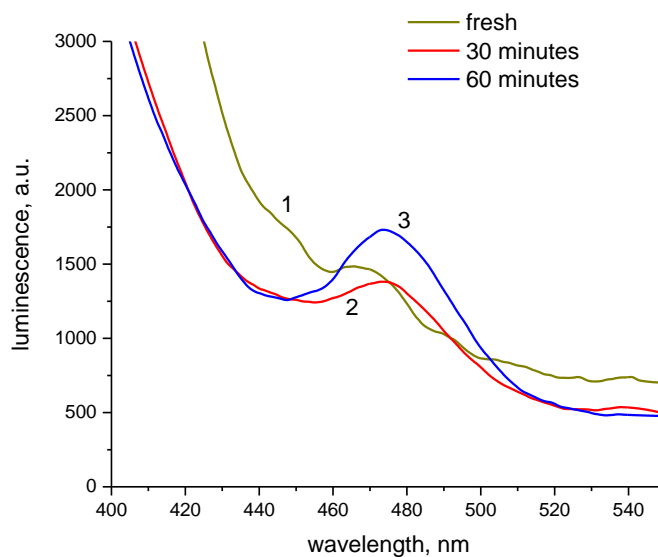
Плівка	CsPbBr_3		CsPbBr_2Cl	
	$\tau_{\text{сер}}, \text{HC}$	τ, HC	$\tau_{\text{сер}}, \text{HC}$	τ, HC
свіжа	1,64	0,48 (57,5%)	0,79	0,34 (83%)
		2,17 (35%)		1,81 (14%)
		7,9 (7,5%)		8,2 (3%)
Через 30 хвилин	1,36	0,4 (62%)	0,22	0,03 (80%)
		1,94 (31%)		0,45 (17%)
		7,5 (7%)		3,65 (3%)
Через 60 хвилин	1,56	0,41 (59,5%)	1,39	0,33 (60%)
		2,05 (31,5%)		2,05 (30%)
		7,77 (9%)		5,6 (10%)

Таблиця 3.4 Часи життя для ПНК CsPbBr_3 і CsPbBr_2Cl у плівках ПММА через 6 тижні після приготування.

Плівка	CsPbBr_3		CsPbBr_2Cl	
	$\tau_{\text{сер}}, \text{HC}$	τ, HC	$\tau_{\text{сер}}, \text{HC}$	τ, HC
свіжа	2,8	0,53 (42,5%)	0,81	0,35 (85%)
		2,58 (43%)		1,86 (12%)
		10,1 (14,5%)		8,86 (11%)
Через 30 хвилин	1,1	0,35 (68%)	0,79	0,23 (75%)
		1,75 (27%)		1,64 (20%)
		7,6 (5%)		5,35 (5%)
Через 60 хвилин	1,76	0,45 (58%)	0,98	0,25 (72%)
		2,2 (33%)		1,94 (22,5%)
		8,26 (9%)		6,5 (5,5%)

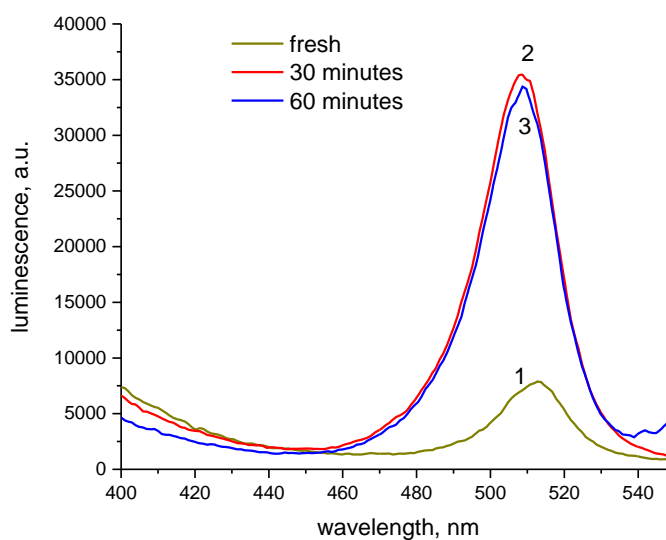


а)

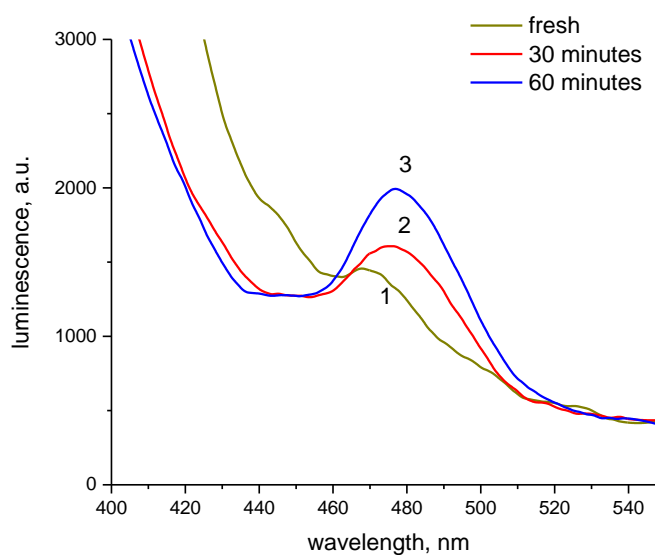


б)

Рисунок 3.8 Спектри люмінесценції ($\lambda_{36} = 380$ нм) ПНК CsPbBr_3 (а) і CsPbBr_2Cl (б) для плівок ПММА, спектрів, яких були показані на Рис. 3.5, через 3 тижні після приготування зразків.



а)



б)

Рисунок 3.9 Спектри люмінесценції ($\lambda_{36} = 380$ нм) ПНК CsPbBr_3 (а) і CsPbBr_2Cl (б) для плівок ПММА, спектрів, яких були показані на Рис. 3.5, через 6 тижні після приготування зразків.

Підсумовуючі результати вимірювань люмінесцентних характеристик ПНК у тонких плівках ПММА в залежності від часу їх зберігання, можна зробити наступні висновки:

- для обох типів ПНК, із часом спостерігається певна деградація їх люмінесцентних властивостей, у першу чергу – зростання часу життя;
- для ПНК CsPbBr_3 в усіх випадках люмінесценція плівок, приготованих через 30 і 60 хвилин після формування нанокристалів у розчині хлороформу, демонструє набагато більшу інтенсивність у порівнянні зі свіжоприготованими плівками;
- для ПНК CsPbBr_2Cl через певний час зберігання плівок ситуація із розподілом інтенсивностей люмінесценції змінюється і плівки, приготовлені із витримкою ПНК у розчині, демонструють більш інтенсивне світіння, як і для випадку ПНК CsPbBr_3 ;
- для обох типів ПНК з урахуванням інтенсивності люмінесценції і часу життя, оптимальним можна обрати приготування плівок після 30 хвилинної витримки розчинів після формування нанокристалів.

Загалом, нанокристали CsPbBr_3 демонструють перспективні люмінесцентні властивості при їх введенні до тонких полімерних плівок. Але необхідні подальші дослідження стабільності таких плівок і створення багат шарових композицій на їх основі з метою збереження властивостей окремих тонких плівок при одночасному забезпеченні необхідної товщини для ефективного поглинання іонізуючих випромінювань і часток.

ВИСНОВКИ

У роботі було проаналізовано люмінесцентні характеристики перовськітних нанокристалів CsPbBr_2Cl і CsPbBr_3 , синтезованих із використанням ДМСО і введених до поліметилметакрилатних плівок методом спін-коатінгу. Було визначено, що з точки зору люмінесцентних характеристик нанокристали CsPbBr_3 є більш перспективними при використанні у тонких плівках. При цьому приготування останніх має відбуватися не менш ніж через 30 хвилин після формування нанокристалів у розчині хлороформу, що містить ПММА, а після приготування плівки необхідно сушити протягом не менш ніж 3 годин при температурах не менш ніж $60\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані таким чином дисперсії ПНК CsPbBr_3 демонструють високу інтенсивність люмінесценції з квантовим виходом $\sim 27\%$ і короткий час життя $\tau_{\text{сер}} \sim 0,45$ нс. При зберіганні таких плівок при нормальних умовах протягом місяця і більше відбувається деградація люмінесцентних властивостей, але достатньо короткий час життя ($\tau_{\text{сер}} \sim 1,1$ нс) і інтенсивна люмінесценція зберігаються. Можна припустити, що при забезпеченні додаткового захисту від навколишнього середовища, тонкі полімерні плівки, що містять нанокристали CsPbBr_3 , можуть стати основою розробки швидких сцинтиляційних матеріалів нового типу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Akkerman, Q. A.; Raino, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L. Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nat. Mater.* 2018, 394–405. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0018-4>
2. Chen, Q.; Wu, J.; Ou, X.; Huang, B.; Almutlaq, J.; Zhumeckenov, A. A.; Guan, X.; Han, S.; Liang, L.; Yi, Z.; Li, J.; Xie, X.; Wang, Y.; Li, Y.; Fan, D.; Teh, D. B. L.; All, A. H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M.; Wu, T.; Bettinelli, M.; Yang, H.; Huang, W.; Liu, X. All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature* 2018, 561 (7721), 88–93.
3. A. E. J. Hoffman, R. A. Saha, S. Borgmans, P. Puech, T. Braeckvelt, M. B. J. Roeffaers, J. A. Steele, J. Hofkens, V. Van Speybroeck, *APL Mater.* 2023, 11, 041124.
4. H. Shan, W. Xuan, Z. Li, D. Hu, X. Gu, S. Huang, *ACS Appl. Nano Mater.* 2022, 5, 6801.
5. B. Wang, A. Navrotsky, *Thermochim. Acta* 2021, **695**, 178813.
6. Kuanxin Lv, Zhenzhen Li, Xing Huang, Zetong Cheng, Zhongyan Wang, Hang Zhao. CsPbBr₃ Perovskite-Based Heterostructures in Photocatalysis: Mechanisms, Stability, and Multifunctional Performance. *Advanced Science* published by Wiley-VCH GmbH / Volume12, Issue34 September 11, 2025 e07747. <https://doi.org/10.1002/advs.202507747>
7. T. Khan, S. Baranets, M. R. Gartia, J. Wang, J. Sharma, *ACS Omega* 2024, 9, 35789.
8. Wells, H. L. Über Die Cäsium- Und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 1893, 3 (1), 195–210.
9. C. K. Møller, *Nature* 182, 1436 (1958).

10. Radhakrishna, S. Polarised luminescence from lead centers in cesium halides. *J. Lumin.* 12, 409–411 (1976).
11. Nikl, M. et al. Optical-properties of the Pb^{2+} based aggregated phase in a CsCl host crystal – quantum-confinement effects. *Phys. Rev. B* 51, 5192–5199 (1995).
12. Nikl, M. et al. Quantum size effect in the excitonic luminescence of $CsPbX_3$ -like quantum dots in CsX ($X = Cl, Br$) single crystal host. *J. Lumin.* 72, 377–379 (1997).
13. Protesescu, L. et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, $X = Cl, Br, \text{ and } I$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett.* 15, 3692–3696 (2015).
14. Schmidt, L. C. et al. Nontemplate synthesis of $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 850–853 (2014).
15. Huang, H. et al. Growth mechanism of strongly emitting $CH_3NH_3PbBr_3$ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap. *Nat. Commun.* 8, 996 (2017).
16. D. N. Dirin et al., *Nano Lett.* 16, 5866–5874 (2016).
17. Kovalenko, M.V.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M.I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science* 2017, 358, 745–750.
18. Gualdrón-Reyes, A. F.; Masi, S.; Mora-Seró, I. Progress in halide-perovskite nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield. *Trends Chem.* 2021, 3 (6), 499–511.
19. Dey, A.; Ye, J.; De, A.; Debroye, E.; Ha, S. K.; Bladt, E.; Kshirsagar, A. S.; Wang, Z.; Yin, J.; Wang, Y.; Quan, L. N.; Yan, F.; Gao, M.; Li, X.; Shamsi, J.; Debnath, T.; Cao, M.; Scheel, M. A.; Kumar, S.; Steele, J. A.; Gerhard, M.; Chouhan, L.; Xu, K.; Wu, X.-g.; Li, Y.; Zhang, Y.; Dutta, A.; Han, C.; Vincon, I.; Rogach, A. L.; Nag, A.; Samanta, A.; Korgel, B. A.; Shih, C.-J.; Gamelin, D. R.; Son, D. H.; Zeng, H.; Zhong, H.; Sun, H.; Demir, H. V.; Scheblykin, I. G.; Mora-Seró, I.; Stolarczyk, J. K.;

Zhang, J. Z.; Feldmann, J.; Hofkens, J.; Luther, J. M.; Pérez-Prieto, J.; Li, L.; Manna, L.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Roeffaers, M. B. J.; Pradhan, N.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M.; Yang, P.; Müller-Buschbaum, P.; Kamat, P. V.; Bao, Q.; Zhang, Q.; Krahne, R.; Galian, R. E.; Stranks, S. D.; Bals, S.; Biju, V.; Tisdale, W. A.; Yan, Y.; Hoye, R. L. Z.; Polavarapu, L. State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* 2021, 15 (7), 10775–10981.

20. Brown, A. A. M.; Damodaran, B.; Jiang, L.; Tey, J. N.; Pu, S. H.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Room Temperature Syntheses toward Commercial Viability. *Adv. Energy Mater.* 2020, 10 (34), 2001349.

21. Akkerman, Q. A.; Gandini, M.; Di Stasio, F.; Rastogi, P.; Palazon, F.; Bertoni, G.; Ball, J. M.; Prato, M.; Petrozza, A.; Manna, L. Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for high-voltage solar cells. *Nat. Energy* 2017, 2 (2), 16194.

22. Hu, F. et al. Superior optical properties of perovskite nanocrystals as single photon emitters. *ACS Nano* 9, 12410–12416 (2015).

23. Zhang, F.; Chen, J.; Zhou, Y.; He, R.; Zheng, K. Effect of synthesis methods on photoluminescent properties for CsPbBr₃ nanocrystals: Hot injection method and conversion method. *J. Lumin.* 2020, 220, 117023.

24. D. Weber, Z. *Naturforsch. C* 33, 1443–1445 (1978).

25. Huang, H. et al. Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect-tolerance. *ACS Energy Lett.* 2, 2071–2273 (2017).

26. A. K. Guria, S. K. Dutta, S. D. Adhikari, N. Pradhan, *ACS Energy Lett.* 2, 1014–1021 (2017).

27. Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I. Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Discovery to Self-Assembly and Applications. *Chimia* 2017, 71 (7–8), 461–470.

28. Koscher, B. A., Swabeck, J. K., Bronstein, N. D. & Alivisatos, A. P. Essentially trap-free CsPbBr_3 colloidal nanocrystals by postsynthetic thiocyanate surface treatment. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 6566–6569 (2017).
29. Liu, F. et al. Highly luminescent phase-stable CsPbI_3 perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield. *ACS Nano* 11, 10373–10383 (2017).
30. Brandt, R. E., Stevanović, V., Ginley, D. S. & Buonassisi, T. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites. *MRS Commun.* 5, 265–275 (2015).
31. J. M. Ball, A. Petrozza, *Nat. Energy* 1, 16149 (2016).
32. R. E. Brandt et al., *Chem. Mat.* 29, 4667–4674 (2017).
33. Becker, M. A. et al. Bright triplet excitons in lead halide perovskites. *Nature* 553, 189–193 (2018).
34. Isarov, M. et al. Rashba effect in a single colloidal CsPbBr_3 perovskite nanocrystal detected by magneto-optical measurements. *Nano Lett.* 17, 5020–5026 (2017).
35. Federico Montanarella and Maksym V. Kovalenko. Three Millennia of Nanocrystals. *ACS Nano* 2022, 16, 4, 5275–5102 <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11159>
36. Aceves, R.; Babin, V.; Flores, M. B.; Fabeni, P.; Maaros, A.; Nikl, M.; Nitsch, K.; Pazzi, G. P.; Salas, R. P.; Sildos, I.; Zazubovich, N.; Zazubovich, S. Spectroscopy of CsPbBr_3 Quantum Dots in CsBr:Pb Crystals. *J. Lumin.* 2001, 93 (1), 27–41.
37. Z. Yang, A. Surrente, K. Galkowski. Impact of the Halide Cage on the Electronic Properties of Fully Inorganic Cesium Lead Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* 2017, 2, 1621–1627. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00416>

38. Berry, C. R. Structure and Optical Absorption of AgI Microcrystals. *Phys. Rev.* 1967, 161 (3), 848–851.
39. Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. Quantum Size Effects in the Redox Potentials, Resonance Raman Spectra, and Electronic Spectra of CdS Crystallites in Aqueous Solution. *J. Chem. Phys.* 1983, 79 (2), 1276–1278
40. Ekimov, A. I.; Onoshchenko, A. A. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *JETPL* 1982, 34 (6), 345–349.
41. Tighineanu, P. et al. Single-photon superradiance from a quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* 116, 163604 (2016).
42. Marina R. Filip, Diana Y. Qiu, Mauro Del Ben, Jeffrey B. Neaton. Screening of Excitons by Organic Cations in Quasi-Two-Dimensional Organic–Inorganic Lead-Halide Perovskites. *Nano Letters* 2022, 22 (12) , 4870-4878. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c01306>
43. Tyler J. Milstein, Joo Yeon D. Roh, Laura M. Jacoby, Matthew J. Crane, David E. Sommer, Scott T. Dunham, Daniel R. Gamelin. Ubiquitous Near-Band-Edge Defect State in Rare-Earth-Doped Lead-Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* 2022, 34 (8) , 3759-3769. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00132>
44. Sutton, R. J. Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1502458 DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502458>
45. Kulbak, M.; Cahen, D.; Hodes, G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 2452– 2456 DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00968>
46. Stoumpos, C. C. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 2722– 2727 DOI: <https://doi.org/10.1021/cg400645t>

47. Fu, M. et al. Neutral and charged exciton fine structure in single lead halide perovskite nanocrystals revealed by magneto-optical spectroscopy. *Nano Lett.* 17, 2895–2901 (2017).
48. Raino, G. et al. Single cesium lead halide perovskite nanocrystals at low temperature: fast single-photon emission, reduced blinking, and exciton fine structure. *ACS Nano* 10, 2485–2490 (2016).
49. Weber, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. *J. Lumin.* 100, 35–45 (2002).
50. Nikl, M. & Yoshikawa, A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Adv. Opt. Mater.* 3, 463–481 (2015).
51. Rodnyi, P. A. *Physical Processes in Inorganic Scintillators* (CRC Press, Boca Raton, 1997).
52. Bertolotti, F.; Protesescu, L.; Kovalenko, M. V.; Yakunin, S.; Cervellino, A.; Billinge, S. J. L.; Terban, M. W.; Pedersen, J. S.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A. Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* 2017, 11, 3819 – 3831, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00017>
53. Lumina Fluorescence Spectrometer. Installation Guide (Thermo Fisher Scientific Inc., 2010), 60 p.
54. FluoTime 200. Fluorescence lifetime spectrometer. User's manual, version 3.3 (PicoQuant GmbH, 2010), 35 p.