

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

«Допущено до захисту»

Оцінка «\_\_\_\_\_»

Зав. Кафедри фізики кристалів

Голова ЕК

Проф. Гриньов Б.В. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2025 р.

\_\_\_\_\_ 2025 р.

Кошмак Наталія Петрівна

**Сцинтиляційні властивості перовскітних нанокристалів**

Кваліфікаційна робота на здобуття  
освітнього ступеня «Бакалавр» за  
спеціальністю 104 – «фізика та  
астрономія»

Науковий керівник – канд. фіз.-мат. н.,  
доцент КФК Богданов В.В.

Консультант – заст. директора ІСМА,  
чл.-кор. НАНУ, д.ф.-м.н., проф.

Сорокін О.В.



**Харків 2025**

## АНОТАЦІЯ

Кошмак Н.П. Сцинтиляційні властивості перовскітних нанокристалів. Кваліфікаційна (бакалаврська) робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня вищої освіти спеціалізації 104 «Фізика та астрономія» освітньо-професійної програми «Фізика». Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. Харків 2025. -31 с. Іл. 4.

Розглянуто кристалохімічні й електронні характеристики перовскітної структури, сцинтиляційні явища в нанокристалічних структурах та теоретичні підходи до моделювання енергетичних рівнів та рекомбінаційних процесів у перовскітах.

Описано методику синтезу та морфологічна характеристика перовскітних зразків ( $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbCl}_3$ ). Проведено аналіз оптичних та сцинтиляційних параметрів досліджених зразків.

**Ключові слова:** *перовскітні нанокристали, сцинтиляція, фотолюмінесценція.*

## ABSTRACT

Koshmak N.P. Scintillation Properties of Perovskite Nanocrystals. Qualification (Bachelor's) paper for the educational-qualification level of higher education, specialization 104 "Physics and Astronomy," educational-professional program "Physics." V.N. Karazin Kharkiv National University. Kharkiv 2025.

This work examines the crystal-chemical and electronic characteristics of perovskite structures, scintillation phenomena in nanocrystalline structures, and theoretical approaches to modeling energy levels and recombination processes in perovskites.

The methodology for synthesizing and morphologically characterizing perovskite samples ( $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbCl}_3$ ) is described. An analysis of the optical and scintillation parameters of the investigated samples is presented.

**Keywords:** *perovskite nanocrystals, scintillation, photoluminescence.*

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b> .....	4
<b>1. Фізичні основи та сучасні підходи до вивчення сцинтиляційних властивостей перовскітних наноматеріалів</b>	
1.1 Кристалохімічні й електронні характеристики перовскітної структури.....	5
1.2 Сцинтиляційні явища в нанокристалічних структурах.....	9
1.3 Теоретичні підходи до моделювання енергетичних рівнів та рекомбінаційних процесів у перовскітах.....	12
<b>2. Експериментальна частина</b>	
2.1 Методика синтезу та морфологічна характеристика перовскітних зразків...	19
2.2 Оптичні й сцинтиляційні параметри досліджених зразків.....	21
<b>Висновки</b> .....	27
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	28

## ВСТУП

В цей час, коли різноманітні технології розвиваються все швидше та масштабніше, сцинтиляційні матеріали все більше відіграють важливу роль в нашому житті. Сцинтилятор – це матеріал, що здатний перетворювати енергію іонізуючого випромінювання на світло. У сучасних технологіях, таких як медична діагностика, радіаційний моніторинг та фізиці високих енергій, сцинтилятори, наприклад NaI(Tl) й CsI(Tl), є досить ефективними проте мають певну низку недоліків. Класичні сцинтилятори мають низький світловихід та довгий час розпаду люмінесценції. Тривалий час розпаду, крихкість та складність виготовлення – все це обмежує використання сцинтиляторів. З цієї причини ми постійно в пошуку нових матеріалів, що здатні забезпечити високу сцинтиляційну ефективність, швидкий відгук та стабільність в різних умовах експлуатації.

Впродовж останніх років перовскітні нанокристали, до прикладу CsPbBr<sub>3</sub> та MAPbI<sub>3</sub>, викликають великий інтерес у науковців через їхні унікальні сцинтиляційні властивості. Завдяки високому коефіцієнту люмінесценції, простоті синтезу та можливості структурного налаштування, ці наноматеріали дають нові можливості для їхнього використання. Перечисленні властивості надають перевагу перовскітам бути гарною альтернативою класичним сцинтиляторам.

Метою даної роботи є дослідження сцинтиляційних властивостей перовскітних нанокристалів, визначення їх потенціалу як новітніх сцинтиляційних матеріалів в порівнянні з класичними сцинтиляторами.

# РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТА СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИВЧЕННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРОВСКІТНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

## 1.1. Кристалохімічні й електронні характеристики перовскітної структури

Галогенідні перовскіти, що мають формулу  $ABX_3$ , де  $A$  – органічний або лужний катіон,  $B$  – катіон свинцю чи олова,  $X$  – галоген (йод, бром хлор), являють собою сполуки з унікальною кристалічною будовою та електронними властивостями. Багатогранники  $BX_6$  утворюють в галогенідних перовскітах просторі каркаси з октаедричними вузлами. У класичному випадку просторове положення  $A$ -іона розглядають з урахуванням тетрагональної або псевдокубічної симетрії [1]. Радіусні співвідношення катіонів впливають на те, наскільки стабільною буде певна фаза: надмірно великий  $A$ -іон спричиняє викривлення кутів  $B-X-B$ , тоді як невідповідність радіусів здатна ініціювати перехід до шаруватих фаз, зі структурою Ruddlesden–Popper [3]. Фази Ruddlesden–Popper – це тип перовскітної структури, що складається з двовимірних перовскітоподібних плиток які чергуються з катіонами. Як правило така фаза має структуру, що виникає в результаті зрощення структур перовскітного типу та типу  $NaCl$ .

Формальний тетрагональний коефіцієнт Толеранса Голдшмідта  $t = (r_A + r_X)/(r_B + r_X)$ , де  $r_A$ ,  $r_B$  і  $r_X$  – іонні радіуси відповідних катіонів та іона, слугує емпіричним параметром, що вказує на ступінь стабілізації кубічної або близької до неї структури [6]. Для утворення тривимірних перовскітних структур значення  $t$  знаходиться приблизно в межах 0,8–1,0. Більші чи менші значення можуть змінити координаційні особливості та утворити інші структури.

Паралельно з коефіцієнтом толерантності важливим параметром є октаедричний фактор, що визначається як відношення радіусів катіона  $B$  та аніона  $X$  ( $\mu = r_B/r_X$ ). У разі порушення його балансу призводить до

викривлення октаедрів  $BX_6$ . Саме завдяки помірним значенням обох коефіцієнтів ( $t$  і  $\mu$ ) для іонів  $Pb^{2+}$ ,  $I^-$  та різноманітних органічних чи неорганічних катіонів стає можливою формація стабільних фаз у вигляді об'ємних кристалів або нанорозмірних фаз зі спорідненою топологією [4,7].

У структурі галогенідних перовскітів ключову роль відіграє А-катіон, що займає порожнину між октаедричними блоками  $BX_6$ . Різноманітність А-катіонів створює можливість до тонкого налаштування їхніх фізико-хімічних властивостей.

Перелік типових А-компонентів:

- метиламоній ( $CH_3NH_3^+$  або  $MA^+$ )
- формамідиній ( $HC(NH_2)_2^+$  або  $FA^+$ )
- цезій ( $Cs^+$ ).

Відомо, що підстановка катіона  $Cs^+$  замість органічного підвищує термічну стійкість перовскітної структури, зменшує параметр кристалічної ґратки і впливає на положення зонних екстремумів [6]. У разі  $FA^+$  відбувається зсув забороненої зони до менших величин, що корисно для фотоперетворювальних елементів. До того ж у середовищах з  $FA^+$  зафіксовано збільшення часу життя фотозбуджених носіїв заряду [15].

Для галогену  $X$  спостерігається подібна закономірність. Замінюючи йод  $I^-$  на бром  $Br^-$ , а потім на хлор  $Cl^-$ , можна відрегулювати енергію забороненої зони  $E_g$  у діапазоні від  $\sim 1,5$  до  $\sim 3,0$  еВ. Вказаний підхід відкриває перспективи для створення систем з різними оптичними переходами. У галогенідних перовскітах на основі  $PbI_2$  зафіксовано фазовий перехід від  $\alpha$ -фази до  $\beta$  та  $\gamma$  під дією температури, що супроводжується змінами симетрії решітки і викривленням октаедрів [4]. Іноді на практиці  $\alpha$ - $CsPbI_3$  називають “чорною” фазою через її низьку ширину забороненого переходу, що забезпечує поглинання світла у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. Низькотемпературна фаза “жовтого”  $CsPbI_3$  характеризується іншою кристалографічною симетрією, що менш придатна для сцинтиляційних завдань [3].

Електронна структура у таких перовскітах переважно формується за рахунок верхнього валентного шару, що складається з галогенних р-орбіталей та свинцевих 6s-орбіталей, тоді як дно зони провідності формується переважно бр-станами свинцю Pb [1]. Ефект спин-орбітальної взаємодії (SOC) значно посилюється внаслідок великого атомного номера Pb. Розрахунки у рамках теорії функціонала густини (DFT) із урахуванням SOC (spin-orbit coupling) показують зсув енергетичного рівня зони провідності приблизно на 1,2–1,3 еВ, що суттєво впливає на формування оптичних переходів та енергію забороненої зони [5].

Механізми рекомбінації фотозбуджених носіїв заряду в перовскітах із PbI<sub>6</sub>-октаедрами суттєво залежать від присутності дефектів кристалічної ґратки на кшталт вакансії свинцю Pb<sub>vac</sub>, йоду I<sub>vac</sub> та A<sub>vac</sub>. Утворення неглибоких пасток унаслідок виникнення вакансій іонів йонізується за енергії ~0,1–0,2 еВ і призводить до незначних безвипромінювальних втрат, що пояснює високі квантові виходи люмінесценції в цих матеріалах [3]. При ретельній пасивації поверхні кристалів лужними або амінними лігандами можна значно знизити щільність пасток і отримати яскраву фотолюмінесценцію на рівні 80–90% [1]. У випадку кубічної фази CsPbI<sub>3</sub> введення алкільних фосфінових кислот стабілізує кристалічну ґратку і помітно гальмує  $\alpha \rightarrow \delta$  перехід [6].

Значне поширення отримали нанорозмірні структури галогенідних перовскітів, такі як нанокубики зі сторонами 3–12 нм, нанопластинки товщиною від одного до кількох PbX<sub>6</sub>-шарів і квантові точки, енергія випромінювання яких може бути налаштована за рахунок ефекту розмірного квантового обмеження [8,2]. Експериментальні дослідження доводять: зменшення типового розміру наноструктур нижче 5 нм призводить до зсуву максимум фотолюмінесценції у синьо-зелену ділянку спектра (для Вг-систем). Ймовірна трансформація фазової стабільності, при зменшенні розміру нанокристалів, супроводжується підвищенням швидкості поверхневої рекомбінації, проте грамотне підбирання лігандів допомагає уникнути деградації оптичного відгуку.

Наведені розрахунки з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії логічно підкріплює квантово-діелектричний аналіз: у фазі  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> ефективна маса електрона дорівнює приблизно 0,12  $m_0$ , дірки — 0,15  $m_0$ . Статична діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) сягає 25–30, при оптичній діелектрична проникність становить 5–6, що разом із великою різницею  $\epsilon$  формує сильний фонон-поляронний зв'язок із радіусом близько 2–3 нм [18,15]. Унаслідок цього екситонна енергія зв'язку зберігається в інтервалі 16–50 меВ, забезпечуючи стабільність екситонного стану за кімнатної температури та підсилюючи ймовірність радіаційної рекомбінації.

Усе викладене природно переходить у дефектно-кінетичний аспект: енергія утворення вакансії йоду становить приблизно 0,3 eV, свинцю — 0,6 eV, а переріз захоплення носіїв заряду для V\_I наближається до  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>, що спричиняє час захоплення носіїв менше двох наносекунд; навпаки, вакансії свинцю V\_Pb проявляє щонайменше на порядок менший переріз, тому саме вакансії йоду лишаються головним каналом безвипромінювальних втрат [3]. Пасивація поверхні алкільними фосфіновими кислотами знижує концентрацію V\_I до рівня  $\leq 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а введення 0,5 mol % іонів марганцю (Mn<sup>2+</sup>) приводить до утворення донорно-акцепторного комплексу Mn\_Pb–V\_I, що фактично подвоює швидкість випромінювальної рекомбінації й підвищує сцинтиляційну яскравість матеріалу [6,19].

Отже, кристалохімічна архітектура перовскітів безпосередньо визначає набори енергетичних станів і диктує умови для ефективних випромінювальних переходів. Унаслідок невеликого коефіцієнта автопоглинання, достатньо низької концентрації глибоких пасток та значної мобільності носіїв заряду, галогенідні перовскіти привернули увагу для створення наносцинтиляторів різного призначення [19].

## 1.2. Сцинтиляційні явища в нанокристалічних структурах

Раніше сцинтиляційні ефекти традиційно пов'язували з масивними кристалами, наприклад NaI(Tl) або LSO. Суть сцинтиляції полягає у перетворенні енергії іонізуючого випромінювання на видиме світло, коли високоенергетичний заряджений збуджувач (гамма-квант, бета-частинка) зумовлює появу електрон-діркових пар, які рекомбінують з випромінюванням фотонів [14].

Впровадження перовскітних нанокристалів розширює можливості через їхні унікальні характеристики. Однією з провідних переваг перовскітних нанокристалів є гнучке регулювання ширини забороненої зони. Завдяки явищу розмірного квантування, що характерне для наноматеріалів, енергетичний інтервал між валентною зоною провідності в перовскітах може бути налаштований шляхом зміни геометричних розмірів та хімічного складу в цих нанокристалах. Надаючи можливість контролювати довжину хвилі світла, що вони випромінюють, робить їх надзвичайно цінним для широкого спектру застосувань.

На відміну від складних й затратних процесів отримання масивних кристалів, колоїдний синтез перовскітних нанокристалів є більш доступний як економічно так і технологічно. Такий підхід дозволяє отримувати однорідні наночастинки з чітко заданими характеристиками. Цей фактор становить важливу характеристику для успішного застосування нанокристалів.

Висока інтенсивність люмінесценції є характерною для перовскітних нанокристалів. Даний тип нанокристалів відзначаються значним квантовим виходом фотолюмінесценції, що означає ефективне перетворення поглиненої енергії у світло. Зазначена властивість є важливою при використанні перовскітних нанокристалів у приладах, де потрібне яскраве та ефективне перетворення енергії.

Можливість поєднуватися з органічними чи неорганічними матрицями є значною перевагою для перовскітних нанокристалів. Вони легко розподіляються в полімерних плівках та інтегруються в неорганічні каркасні структури. Таке комбінування дає можливість для створення композитних

матеріалів з покращеними механічними властивостями, підвищеною стабільністю чи розширеними функціональними можливостями.

Процес сцинтиляції в нанокристалах свинцево-халькогенідних перовскітів (Pb-халькогенідних) має свої унікальні риси, зумовлені як їхньою електронною будовою, так і квантово-розмірними ефектами, характерними для наноструктур. Початковим етапом становить поглинання високоенергетичного випромінювання, наприклад рентгенівських чи гамма-променів, що ініціює збудження носіїв заряду.

Наступним етапом відбувається дифузія утворених носіїв зарядів до центрів випромінювальної рекомбінації. Носії ефективно досягають центрів люмінесценції, за умови пасивації та мінімізації дефектів. В центрах люмінесценції відбувається процес радіаційної рекомбінації, коли електрон переходить із зони провідності у валентну зону, що в свою чергу супроводжується випусканням фотона у видимій чи ближній інфрачервоній (ІЧ) області спектра.

В кристалічних структурах можливе перенесення збудження між сусідніми нанокристалом. В плівках чи композитних матеріалах, складених з нанокристалів, така передача енергії може суттєво збільшувати ефективність випромінювання світла.

Принциповим моментом залишається баланс між радіаційною та безвипромінювальною рекомбінацією. Низька густина дефектів, характерна для якісно синтезованих NC (nanocrystals), покращує ймовірність радіаційної події [1]. Крім того, невеликий розмір наночастинок підсилює внесок поверхневих станів, і це іноді прискорює рекомбінацію з випромінюванням. Кожен механізм тісно пов'язаний із характером лігандного оточення: довгі вуглеводневі ланцюги лігандів створюють бар'єр для транспорту носіїв заряду між нанокристалом, тоді як короткі ліганди або неорганічна оболонка поліпшують колективну взаємодію нанокристалів [5].

Сцинтиляційна яскравість у перовскітних NC залежить від багатьох факторів. Ширина забороненої зони є одним з таких факторів, оскільки

допомагає визначити довжину хвилі випромінюваного світла. Вузька заборонена зона призводить до випромінювання з більшою довжиною хвилі, а широка заборонена зона до меншої довжини хвилі.

Кількість глибоких пасток, що зменшують ефективність люмінесценції внаслідок захоплення екситонів (зв'язані стани електрона та дірки) чи вільних носіїв заряду, сприяють на ефективність рекомбінації з випромінюванням світла. Менший вміст таких пасток є фактором для більш ефективної рекомбінації.

На яскравість випромінювання впливає тривалість життя екситонів чи вільних носіїв заряду. Довгий час їх існування позитивно впливає на інтенсивність світлового сигналу.

Надлишкове тепло, що виникає при поглинанні високоенергетичного випромінювання, може призвести до термічної нестабільності чи активації процесів втрати енергії без випромінювання. Тому здатність матеріалу до відведення теплоти необхідне для забезпечення стабільної та яскравої сцинтиляції.

У масштабах кількох нанометрів екситони проявляють посилене зв'язування через квантово-розмірний ефект, де енергія зв'язку здатна сягати 40–50 меВ, що достатньо для збереження екситонного стану навіть за кімнатної температури [8]. Наявність такої екситонної взаємодії сприяє яскравій люмінесценції навіть за помірного збудження. Фотонна відповідь стає надзвичайно сильною, коли електрон-діркові пари локалізовані у межах одного кристалічного зерна.

Деякі автори звертають увагу на здатність перовскітів ефективно виявляти рентгенівське та гамма-випромінювання за принципом сцинтиляції, причому рівень вихідного сигналу може бути достатнім для оперативного дозиметричного контролю [20]. Порівняно зі звичними неорганічними сцинтиляторами, нанокристалічні перовскіти мають кращу масштабованість і можливість депонування на великі площі. Технологічна гнучкість дає змогу

створювати плівкові детектори, композитні прошарки на пластичних підкладках.

Узгодженість процесів рекомбінації та перенесення заряду також залежить і від кристалічної фази перовскіту. Кубічна фаза  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> або FAPbI<sub>3</sub> зберігає просторовий лад, не втрачаючи оптичну активність за кімнатної температури, завдяки своїй симетричній просторовій структурі. Певні дослідження продемонстрували, що контрольований синтез та пасивація поверхні нанокристалів іонними добавками (наприклад, вміст Mn<sup>2+</sup>) призводять до змін люмінесцентних спектрів і до появи додаткових емісійних ліній [7]. Це стимулює активний пошук нових рецептур для стабільних багатофункціональних сцинтиляторів, придатних у медичних томографах чи радіаційних моніторингах.

Швидкісна характеристика перовскітних наносистем зазвичай визначається піко- та наносекундними масштабами, що зручно для електронної апаратури з високою часовою роздільною здатністю. Одні матеріали демонструють швидку рекомбінацію (1–10 нс), що важливо для детекторів з високою швидкістю рахунку, інші – повільніший процес (~100 нс), який сприяє виявленню слабших сигналів. Підсумовуючи, перовскітні наноструктури мають вагомий потенціал для ефективною сцинтиляції різної енергії первинних фотонів чи електронів, що підтверджується низкою наукових публікацій [1,19].

### **1.3. Теоретичні підходи до моделювання енергетичних рівнів та рекомбінаційних процесів у перовскітах**

Структура енергетичних зон перовскітних матеріалів досить специфічна через вплив свинцевих бр-орбіталей та відносно великого іонного радіуса Pb<sup>2+</sup>. Квантовохімічні методи на зразок DFT (density functional theory) у поєднанні з різними обмінно-кореляційними потенціалами (наприклад, PBE, SCAN, HSE06) дозволяють оцінити положення валентної та провідникової зони, а також розрахувати дефектні рівні [1]. Врахування релятивістських поправок SOC є

обов'язковим, оскільки без нього енергія забороненої зони виходить завищеною, а побудова зонних діаграм – неточною [5].

При моделюванні складних рекомбінаційних процесів, що є ключовими у функціонуванні перовскітних матеріалів, використовують низку теоретичних і обчислювальних методів. Одним з найпоширеніших є метод псевдопотенціалів із включенням ефектів обмеженого розміру. Даний метод дає змогу коректно охарактеризувати електронну структуру матеріалу, враховуючи квантово-розмірні ефекти. Для оптичних властивостей та точного прогнозування енергетичних рівнів, врахування цих ефектів є критично важливим.

Щоб змоделювати наявність енергетичних пасток, що суттєво впливають на ефективність фотоперетворення, застосовують підхід із використанням суперкомірок з вакансіями Pb або галогену. Вакансії атомів свинцю або галогенів у кристалічній ґратці перовскіту можуть створювати локалізовані електронні стани в забороненій зоні, що виступають центрами захоплення носіїв заряду. Моделювання цих дефектів за допомогою суперкомірок дає змогу дослідити їхні енергетичні рівні, концентрацію а також вплив на кінетику рекомбінації.

Розрахунок динаміки носіїв у неадіабатичному наближенні (NAMD) застосовується для розуміння динаміки носіїв заряду, їх процеси розсіяння та рекомбінації. NAMD бере до уваги можливість переходу між станами, на відміну від адіабатичного наближення. Це важливо для опису безвипромінювальних процесів рекомбінації, де енергія втрачається через збудження фотонів.

Для оцінювання пробігу електронів і дірок використовують статистичні методи Монте-Карло. Такі методи дають змогу змоделювати траєкторії носіїв заряду у випадковому полі розсіювачів. Аналіз отриманих даних дає змогу встановити ключові параметри транспорту носіїв та ймовірності рекомбінаційних подій. Це важливо для оптимізації характеристик перовскітних сонячних елементів та інших оптоелектронних пристроїв.

Зокрема, для сцинтиляції у нанокристалічних структурах суттєво визначити, скільки енергії електрон втрачає на безвипромінювальні переходи. Якщо кількість таких переходів мінімізована, зберігається висока люмінесцентна ефективність. Досягається це грамотною пасивацією поверхні, зниженням впливу глибоких дефектів і розподілом легуючих домішок. Теоретичне моделювання показує, що рівні  $Pb_i$  (інтерстиційний свинець) чи  $V_I$  (вакансія йоду) спроможні спричинити глибокі пастки, які забирають енергію із рекомбінаційного каналу [3].

Для монокристалів  $FAPbI_3$  та  $MAPbI_3$  наводять довжини дифузії носіїв порядку кількох мікрон, що впливає з низького рівня дефектів [18]. Однак у нанокристалах цей параметр дещо обмежений розміром зерна. Існує підхід, коли залучають крупні НС (близько 10–20 нм) чи 2D-переструктуровані прошарки, щоб досягти оптимального балансу між розмірним обмеженням і довжиною пробігу.

В обчислювальних схемах здебільшого зосереджуються на низці ключових аспектів. Одним з таких є розрахунок коефіцієнта поглинання для різних енергетичних фотонів. Основним, для розуміння процесу генерації носіїв заряду та ефективності фотоперетворення в матеріалі є визначення залежності поглинання світла від його енергії (оптична спектроскопія). Розрахунки ґрунтуються на електронній структурі матеріалу та враховують міжзонні та внутрішньозонні переходи.

Оцінювання ймовірності екситонної рекомбінації та її швидкості – це не менш важливий етап. При низьких температурах чи високих концентраціях, екситони утворюються в багатьох напівпровідникових матеріалах. Аналіз рекомбінації екситонів, що може бути як випромінювальною так і безвипромінювальною, важливий для квантового виходу фотолюмінесценції та ефективності пристрою.

Співвідношення між випромінювальною і безвипромінювальною рекомбінацією впливає на оптичні властивості матеріалу. Випромінювальна рекомбінація спричиняє емісію фотонів, в той час як безвипромінювальна

супроводжується розсіюванням теплової енергії. Причиною такої рекомбінації є дефекти кристалічної ґратки.

За умов іонізуючого випромінювання в матеріалі можливе утворення нових дефектів, що виступають як пастки для носіїв заряду, погіршуючи його характеристики. Для стабільності та довговічності матеріалів є важливим моделювання радіаційної витривалості з урахуванням утворення додаткових пасток.

Перспективним вважають підхід *inverse temperature crystallization* (ITC), що дає змогу отримати високоякісні кристали за відносно низьких температур [17]. Подальший аналіз таких монокристалів або нанокристалів шляхом методів УФ-Вид спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та модуляційної спектроскопії підтверджує кореляцію між теоретичними прогнозами й експериментом [20].

Формально наближені моделі, де враховують лише зону провідності та валентну зону з невеликою кількістю дефектних рівнів, іноді не описують усі можливі переходи. Тому дослідники включають додаткові екситонні стани, поверхневі рівні та проміжні багатофононні переходи [8]. Завдяки такому розширеному моделюванню з'являється шанс спрогнозувати, як саме зміниться ефективність сцинтиляції в умовах різного збудження і в присутності конкретних домішок.

Для комплексного дослідження рекомбінаційної люмінесценції в перовскітних нанокристалах використовують чітку послідовність методологічних кроків, що дозволяє отримувати детальну інформацію про електронні, оптичні та динамічні властивості досліджуваних систем.

Формування суперкомірки з періодичними граничними умовами є першим етапом. Такий підхід дає можливість для моделювання властивості нанокристалів, зменшуючи вплив штучних крайових ефектів, що важливо для коректного опису їхньої електронної структури та поведінки. Усуваючи небажану взаємодію періодичних копій нанокристалу, розміри суперкомірки підбираються таким чином, щоб забезпечити достатню відстань між ними.

Наступною є оптимізація геометричної структури методом DFT із використанням PBEsol чи SCAN. Для розрахування електронної структури матеріалів з перших принципів, теорія функціонала густини є потужним інструментом. Використання обмінно-кореляційних функціоналів PBEsol чи SCAN забезпечує високу точність опису міжатомних відстаней та кутів зв'язку в перовскітних структурах, що критично важливо для подальшого розрахунку електронних та оптичних властивостей.

Щоб збільшити точність зонних розрахунків застосовують корекцію зонних розрахунків через врахування SOC та потенціалів  $U$  для бр-станів Pb. Спін-обертальна взаємодія суттєво впливає на структуру валентної зони та зони провідності перовскітів. Введення потенціалу  $U$  для бр-електронів свинцю дає змогу краще врахувати кореляційні ефекти, що часто є важливим для опису електронних властивостей цих матеріалів.

На етапі опису дефектів або легування (введення  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$  тощо) через заміщення або вакансії моделюють реальні умови експерименту. Вводячи домішки, такі як іони марганцю чи європію, або створюючи вакансії атомів можна суттєво змінювати люмінесцентні властивості перовскітів. Моделювання цих структурних змін дозволяє дослідити їхній вплив на електронну структуру та процеси рекомбінації.

Після оптимізації структури та врахування необхідних корекцій проводять розрахунок оптичних спектрів, функцій поглинання та густини електронних станів. Ці розрахунки ґрунтуються на отриманій електронній структурі та дають змогу прогнозувати, як нанокристали поглинатимуть світло різної енергії та які електронні переходи є найбільш ймовірними. Аналіз густини електронних станів, що дає уявлення про енергетичний розподіл електронів та дірок, є важливим для розуміння процесів рекомбінації.

На кінцевому етапі здійснюють аналіз динаміки рекомбінації з використанням NAMD або методів, що поєднують неадіабатичні переходи і фононні ефекти. Враховуючи взаємодію електронів з фотонами, ці методи дозволяють дослідити часову еволюцію електронних станів та процеси

переходу між ними. Моделювання неадіабатичних переходів є ключовим для розуміння механізмів рекомбінаційної люмінесценції та визначення швидкостей різних рекомбінаційних каналів.

Застосовуючи таку послідовність методологічних кроків забезпечує глибинне теоретичне дослідження, надаючи інформацію для розробки нових люмінесцентних матеріалів з покращеними характеристиками.

Частина робіт сфокусована на вивченні кристалічного порядку октаедрів  $PbX_6$  і флуктуаціях, які можуть зумовити перерозподіл енергій. Висока іонність зв'язку  $Pb-X$  одночасно підвищує сприйнятливність до термічних коливань, але зазвичай не спричиняє катастрофічного утворення глибоких центрів захоплення [6]. Завдяки цьому галогенідні перовскіти відзначаються придатністю для промислових оптоелектронних приладів.

Додаткові теоретичні підходи залучають багатомасштабне моделювання (multiscale simulation), коли досліджується взаємодія фотона або електрона з великою кількістю нанокристалів одночасно. Це дає змогу відтворити процеси оптичного перенесення збудження між різними наночастинками, включно з можливими нелінійними ефектами [3]. Подібний алгоритм важливий для моделювання сцинтиляторів, що містять матрицю з нанокристалів або плівкову структуру, в якій фотогенеровані носії заряду здатні перескакувати з кристаліта на кристаліт.

Підсумовуючи, розрахункові методи для перовскітних матеріалів враховують релятивістську поправку, дефектні рівні, поверхневі ефекти й імовірність екситонних переходів. Точність імовірнісних оцінок сцинтиляційних характеристик залежить від якості вихідних параметрів: правильно заданих міжатомних відстаней, кута зсуву октаедрів, полярності лігандів. При детальному узгодженні із експериментом розрахунки дають змогу проектувати наноматеріали з підсиленою сцинтиляційною яскравістю, зменшеними енергетичними втратами і з контролем над швидкістю випромінювальної рекомбінації. Саме тому комп'ютерні моделі набувають

помітного значення, надаючи прогностичні сценарії зниження дефектності та оптимізації морфології.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Методика синтезу та морфологічна характеристика перовскітних зразків

У даній роботі використовувалися неорганічні нанокристали  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$  та їх суміш), для синтезу яких були використані такі матеріали: бромід свинцю (II) ( $\text{PbBr}_2$ , 99,99%); бромід цезію ( $\text{CsBr}$ , 99,999%); хлорид свинцю (II) ( $\text{PbCl}_2$ , 99,99%); хлорид цезію ( $\text{CsCl}$ , 99,999%); диметилсульфоксид (DMSO 99,9%); метанол ( $\text{MeOH}$ , 99,95%) від «Sigma-Aldrich» (Німеччина). Всі хімічні речовини були аналітичними реагентами та використовувалися без додаткової обробки.

Приготування вихідних розчинів  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) проводилося за модифікованим протоколом розчинів-попередників перовскіту на основі DMSO [21, 22]. На першому етапі 0,225 М  $\text{CsX}$  та 0,225 М  $\text{PbX}_2$  змішували в 5 мл DMSO, перемішуючи при 50 °С, доки порошок не зник. Після охолодження змішувача до кімнатної температури його титрували  $\text{MeOH}$ . Під час титрування  $\text{MeOH}$  з кожною краплею з'являвся жовто-оранжевий/жовтий/світло-жовтий/білий осад (залежно від аніонів зі складу наночастинок), який швидко розчинявся. Коли система наближається до точки насичення, постійний твердий осад більше не розчиняється. Отриманий розчин перемішували протягом 24 годин при 50 °С, а після охолодження до кімнатної температури фільтрували через PTFE-фільтр 0,22 мкл, отримуючи прозорий розчин.

Для отримання плівок перовскітних нанокристалів (ПНК), вихідні розчини  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) розбавляли в кілька разів і наносили 5-10 мкл розчину на поверхню підкладки (скляні або вуглецеві плівки), після чого проводили центрифугування (spin-coating) протягом 30 секунд при швидкості 1000 об/хв.. Після цього зразки сушили при 80 °С до повного видалення ДМСО та утворення наночастинок  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbCl}_3$ ).

Для отримання полімерних плівок, що містять ПНК, гранули поліметилметакрилату (ПММА) розчиняли в хлороформі (0,02 г у 0,5 мл), і до

цього розчину додавали 20 мкл вихідних розчинів  $\text{CsPbX}_3$  при інтенсивному перемішуванні. Потім цей розчин виливали в попередньо очищену форму з політетрафторетилену (ПТФЕ). Отриманий зразок сушили при кімнатній температурі та витримували в печі при  $60^\circ\text{C}$  протягом 12 годин. У результаті у всіх випадках отримували прозорі композитні плівки з ПНК наступних складів:  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbCl}_3$ .

Характеризацію отриманих ПНК проводили з використанням просвічуючого електронного мікроскопу JEM 2200fs (JEOL, Японія) у лабораторії ЕМРА (Швейцарія). Зображення ПЕМ для отримання ПНК показано на Рис. 1. Підхід з використанням DMSO дозволив отримувати монодисперсні наночастинки складу  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CsPbBrCl}_2$ ,  $\text{CsPbCl}_3$  переважно сферичної форми з діаметром у діапазоні 3-5 нм (незалежно від складу наночастинок).

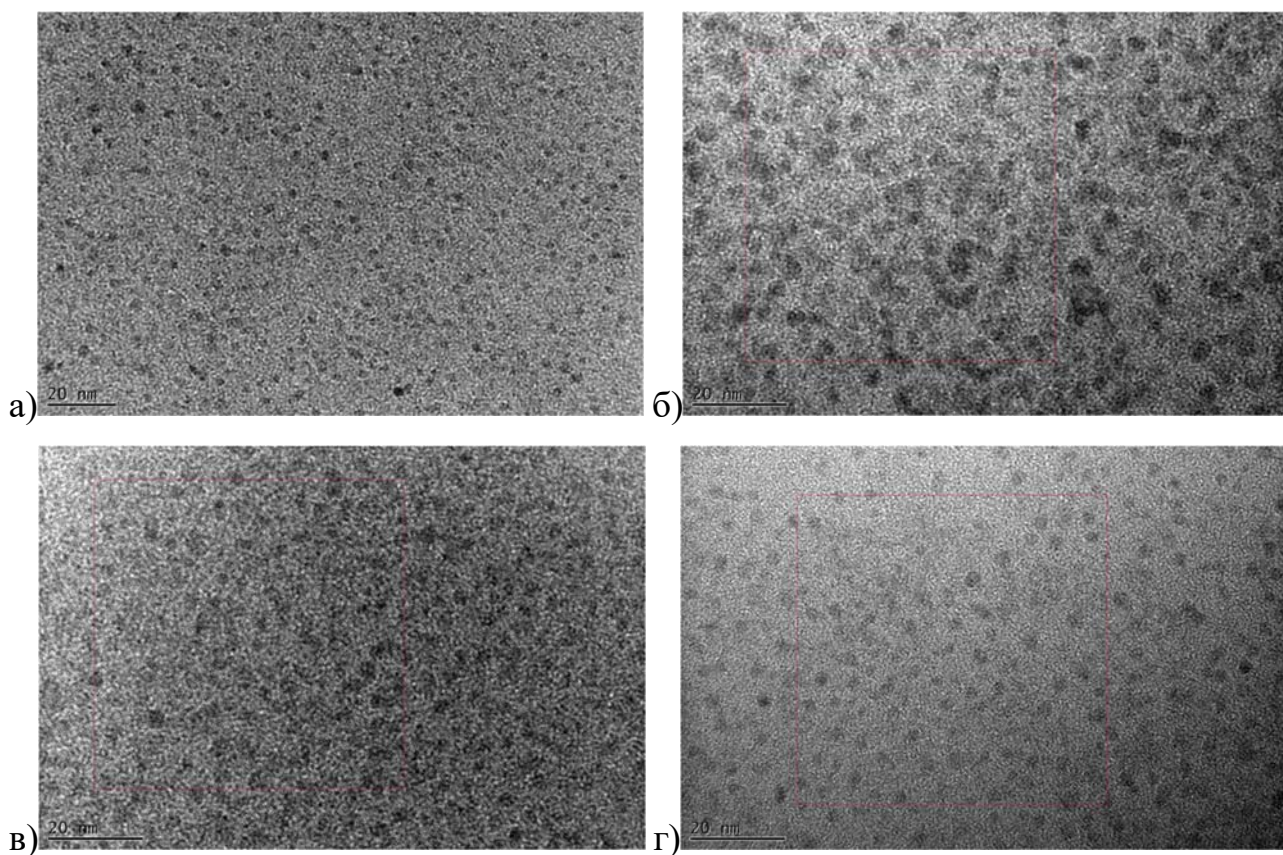


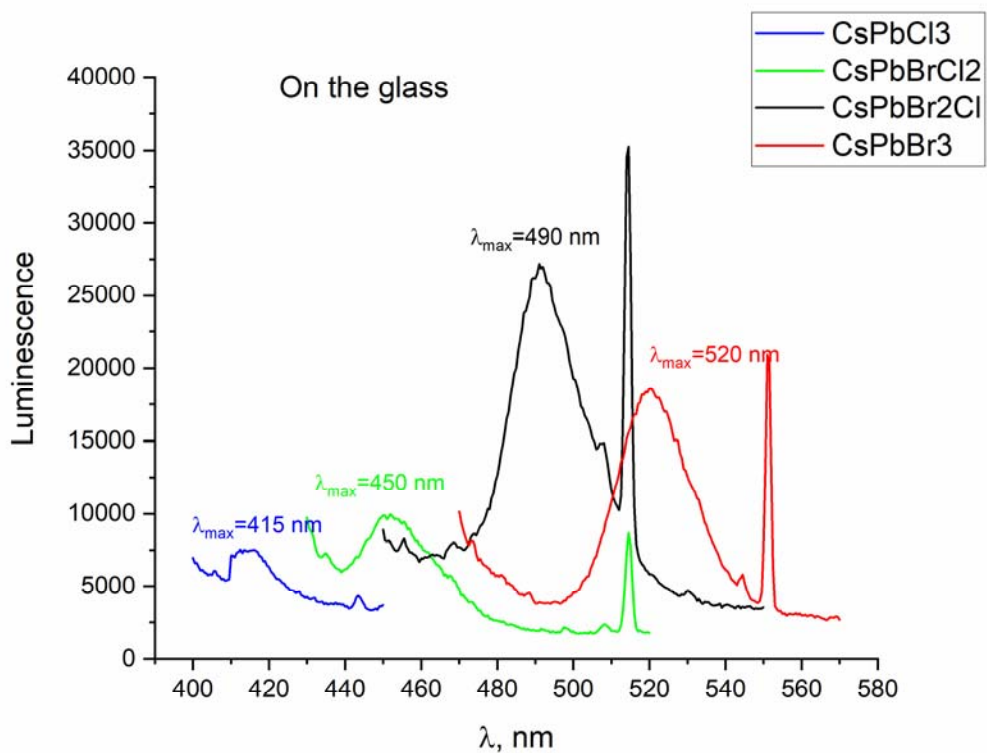
Рис. 1. ПЕМ зображення ПНК різного складу: а –  $\text{CsPbBr}_3$ , б –  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , в –  $\text{CsPbBrCl}_2$ , г –  $\text{CsPbCl}_3$ .

## 2.2 Оптичні й сцинтиляційні параметри досліджених зразків

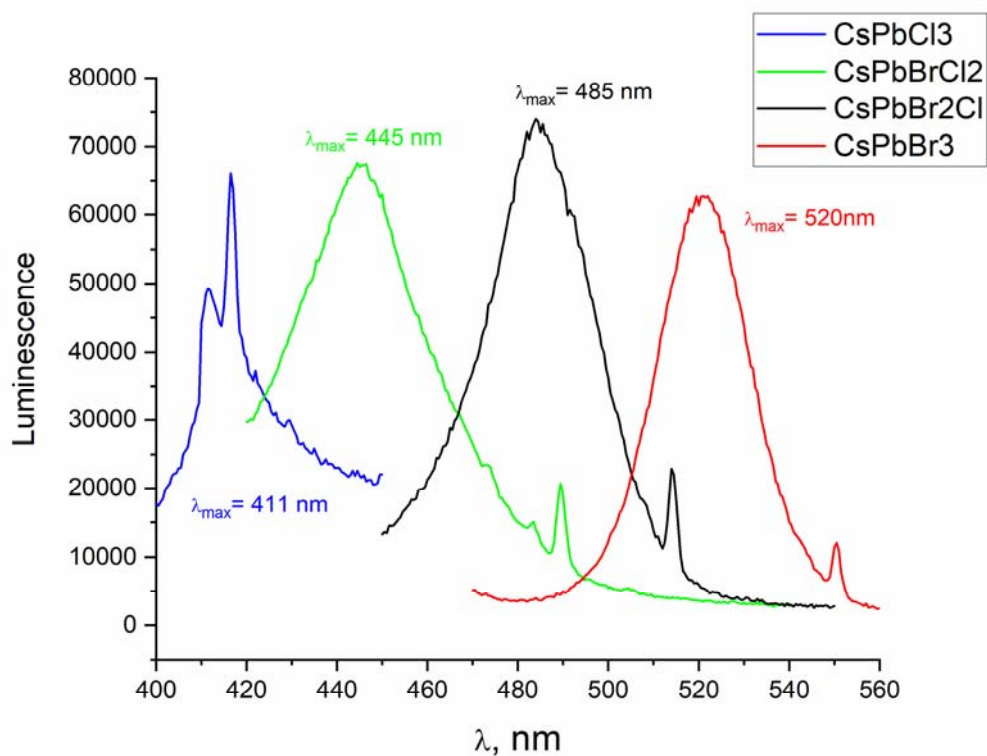
Попередні дані показали, що ПНК  $\text{CsPbBr}_3$  отримані іншим методом, а саме переосадженням з допомогою лігандів (LARP), найкраще входять до ПММА полімерних плівок [23], де виявляють достатньо інтенсивну люмінесценцію при збудженні рентгенівським випромінюванням і  $\alpha$ -частинками, а також достатньо швидкий сцинтиляційний відгук при збудженні  $\alpha$ -частинками [24]. Тому вимірювання оптичні і сцинтиляційні характеристики отриманих у даній роботі ПНК проводили спільно з групою Проф. Крістофа Дюжардена з Інституту світла та матерії CNRS – Університету Ліона 1 (Франція).

Вимірювання параметрів фотолюмінесценції проводили в режимі відбиття за допомогою комбінованого флуоресцентного спектрометра FLS 920 (Edinburgh Instruments, Велика Британія), оснащеного ксеноною лампою потужністю 450 Вт для вимірювань у стаціонарному режимі та водневою лампою-спалахом nF 900 нс (тривалість оптичного імпульсу 1,0–1,6 нс, частота повторення імпульсів 40 кГц) для вимірювань з підрахунком одиночних фотонів, корельованих у часі. Кінетику загасання сцинтиляції вимірювали за допомогою установки, що складається з фотопомножувача Hamamatsu H6521, саморобного багатоканального аналізатора з часом формування 12 мкс та цифрового осцилографа Tektronix TDS3052 при збудженні джерелом  $\alpha$ -частинок  $^{239}\text{Pu}$  (5,15 MeV).

Спочатку були виміряні спектри люмінесценції зразків (Рис. 2), які виявилися подібними до спектрів ПНК, отриманих методом LARP раніше [25]. Слід відмітити, що через особливості конструкції тримача для твердих зразків і малої товщини плівок, що досліджувалися (приблизно 2 мкм), у спектрах проявлялися гармоніки збуджуючого світла ксенонової лампи у вигляді вузьких ліній, розташованих у довгохвильовій області відносно спектрів люмінесценції.



а)

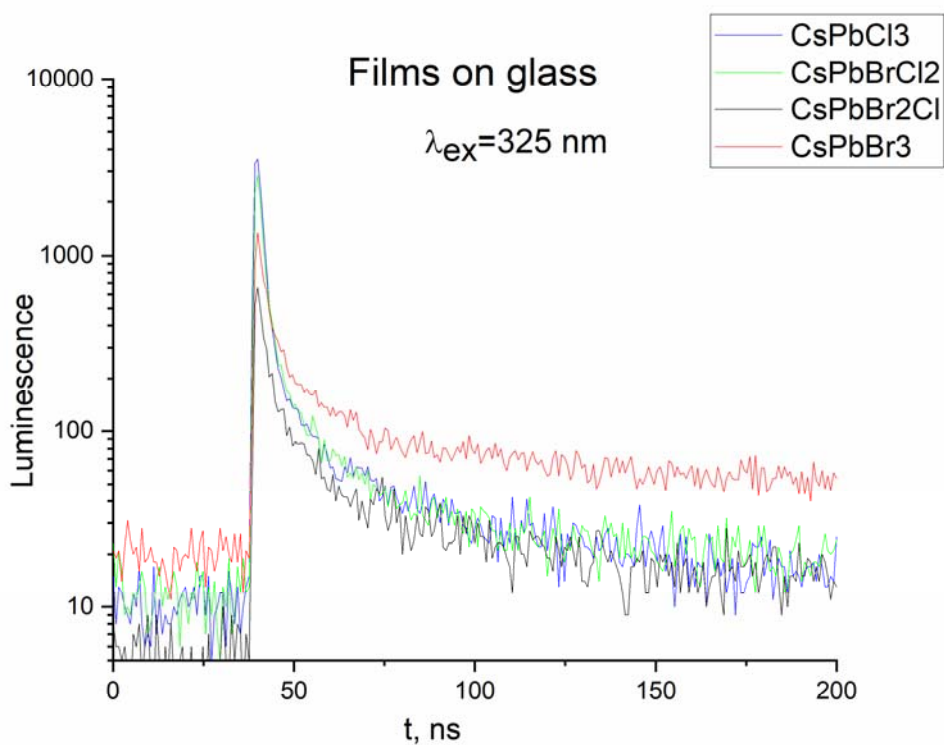


б)

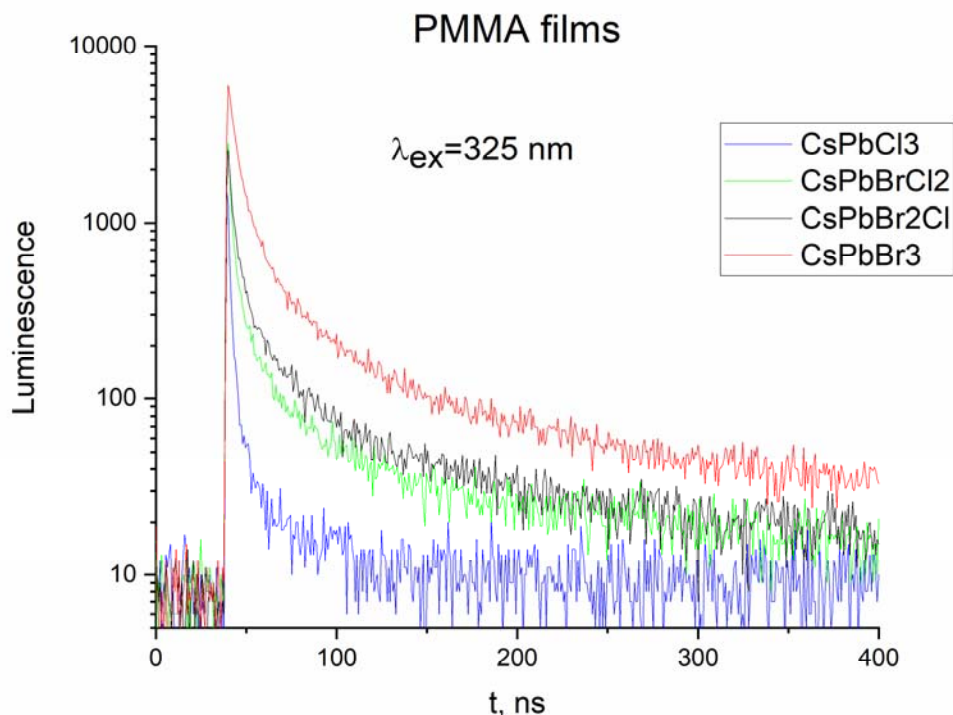
Рис. 2. Спектри люмінесценції ПНК для зразків а) на склі, б) у плівці ПММА. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання: CsPbBr<sub>3</sub> – 450 нм, CsPbBr<sub>2</sub>Cl – 420 нм, CsPbBrCl<sub>2</sub> – 420 нм (а) і 380 нм (б), CsPbCl<sub>3</sub> – 380 нм (а) і 340 нм (б).

Порівнюючи спектри між собою можна виявити певні закономірності. По-перше, всі спектри ПНК висаджених на скляну підкладку менші за інтенсивністю, ніж спектри ПНК у ПММА плівці. По-друге, спектри ПНК складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$  виявляють найбільшу інтенсивність люмінесценції для обох типів зразків (Рис. 2). Як і очікувалося [25], люмінесценція ПНК складу  $\text{CsPbCl}_3$  найменша серед усіх ПНК для обох типів зразків. Деякий зсув ( $\sim 5$  нм) максимумів люмінесценції для зразків на склі у довгохвильову область відносно зразків у ПММА можна пояснити більшою взаємодією між окремими ПНК у зразках на склі і їх коагуляцією.

Далі були виміряні криві загасання люмінесценції (Рис. 3).



a)



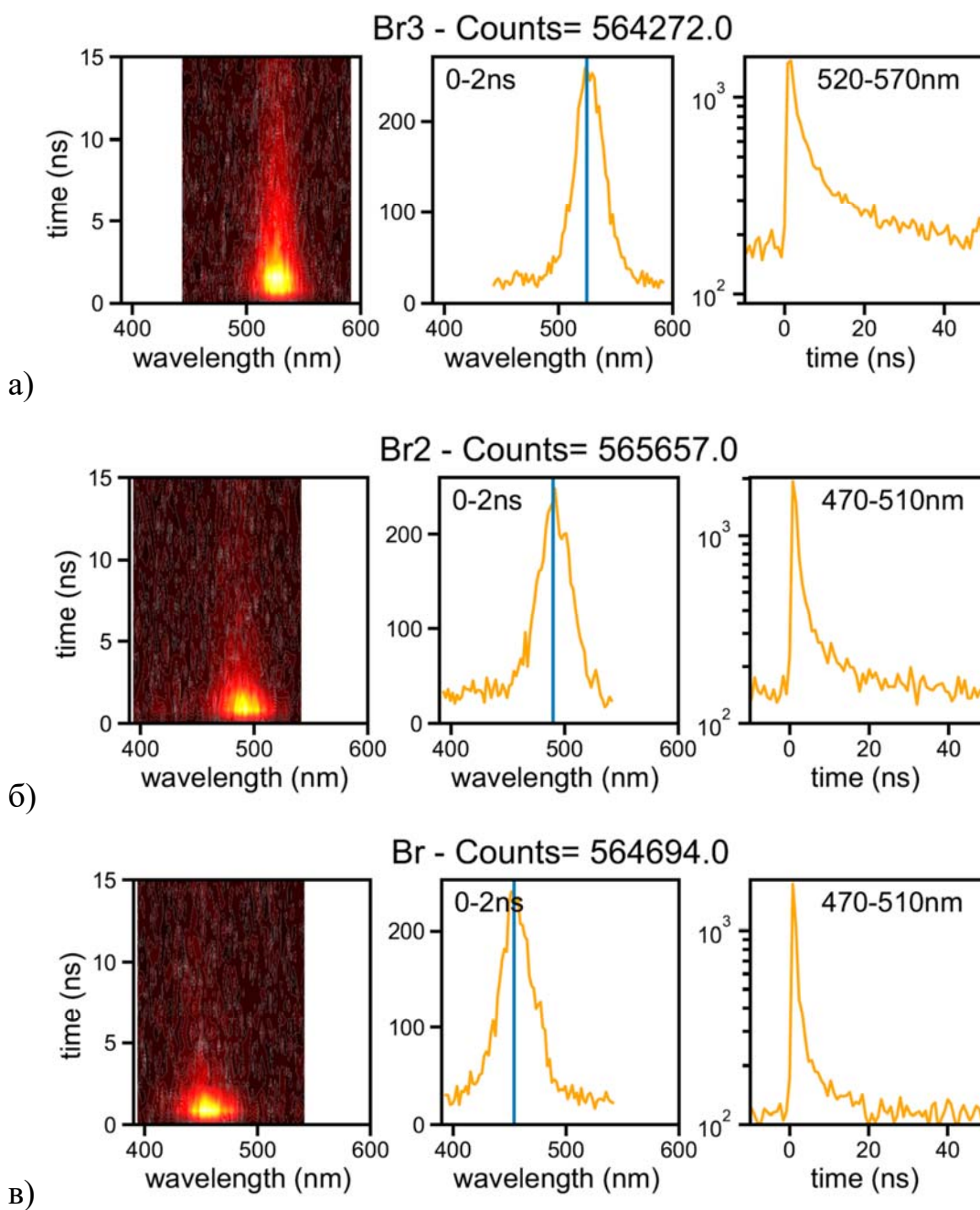
б)

Рис. 3. Криві загасання люмінесценції ПНК для зразків а) на склі, б) у плівці ПММА.  $\lambda_{36} = 325 \text{ nm}$ .

Як і очікувалося [25], час загасання люмінесценції зменшується у ряду CsPbBr<sub>3</sub> – CsPbBr<sub>2</sub>Cl – CsPbBrCl<sub>2</sub> – CsPbCl<sub>3</sub> (Рис. 3), причому він менший для всіх ПНК для зразків на склі (Рис. 3а) ніж для зразків у ПММА (Рис. 3б). З урахуванням меншої інтенсивності люмінесценції зразків на склі (Рис. 2а), можна дістатися висновку, що у цих зразках сильне гасіння люмінесценції, що узгоджується з припущенням щодо коагуляції окремих ПНК, висунутим раніше. Таким чином, аналіз сцинтиляційних властивостей проводився лише для ПНК, введених до ПММА плівок (Рис. 4).

З Рис. 4 видно, що спектри випромінювання і криві загасання випромінювання при збудженні джерелом  $\alpha$ -частинок <sup>239</sup>Pu (5,15 MeV) відповідають спектрам фотолюмінесценції і кривим загасання фотолюмінесценції (Рис. 2а і Рис. 3а). Так само, сцинтиляційний сигнал інтенсивніший для ПНК складу CsPbBr<sub>2</sub>Cl і найменший для ПНК складу

$\text{CsPbCl}_3$ . Але, знову ж таки як і при фотозбудженні, найменший час загасання сцинтиляції спостерігається для ПНК складу  $\text{CsPbCl}_3$  (Рис. 4).



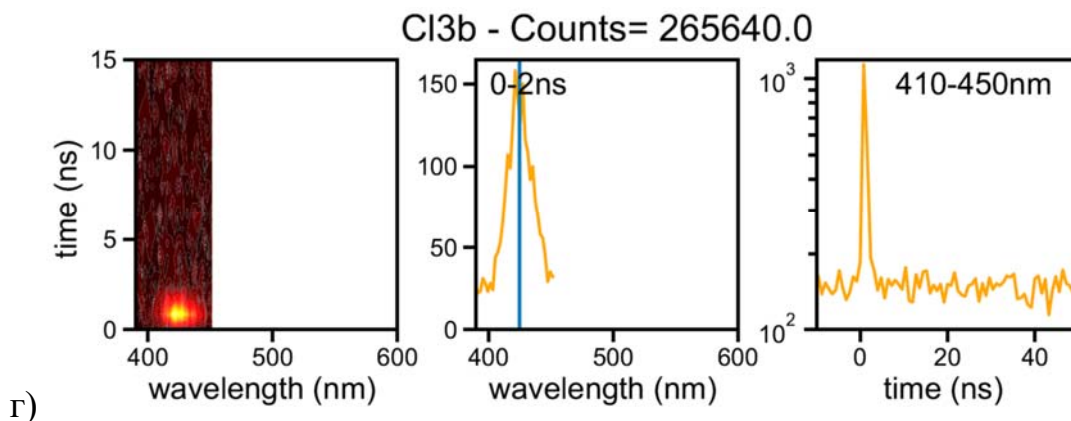


Рис. 4. Сцинтиляційні характеристики з розділенням у часі (2D графік, спектр випромінювання у часовому вікні 0–2 нс і криві загасання випромінювання) для а)  $\text{CsPbBr}_3$ , б)  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , в)  $\text{CsPbBrCl}_2$  і г)  $\text{CsPbCl}_3$  у ПММА плівці при збудженні джерелом  $\alpha$ -частинок  $^{239}\text{Pu}$  (5,15 MeV).

Відомо, що сучасні тенденції у створенні нових сцинтиляційних детекторів вимагають здешевлення процесу виробництва сцинтиляторів, у той же час з'являються більш жорсткі вимоги щодо їх рівня світлового виходу та швидкості загасання сцинтиляції [26]. Зокрема, на сьогодні дослідники прагнуть досягти часової роздільної здатності на рівні 10 пс, щоб отримати просторову роздільну здатність у міліметровому масштабі [26,27]. Тому активно досліджуються можливості щодо використання «наносцинтиляторів», перш за все на основі екситонних нанокристалів [28].

З урахуванням інтенсивності сцинтиляції і її часу загасання для отриманих ПНК у ПММА плівці (Рис. 4), а також даних щодо фотолюмінесценції, можна зробити висновок, що найбільш перспективним для подальших досліджень є ПНК складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , яке має максимум випромінювання  $\sim 490$  нм і час загасання порядку 1 нс (Рис. 4б).

## ВИСНОВКИ

У даній роботі було вивчено люмінесцентні властивості перовскітних нанокристалів різного складу при їх формуванні на скляній підкладці і у полімерній плівці ПММА при фотозбудженні і збудженні джерелом  $\alpha$ -частинок  $^{239}\text{Pu}$  (5,15 MeV). Було виявлено, що нанокристали розподілені у полімерній плівці виявляють кращі люмінесцентні властивості. Для нанокристалів, висаджених безпосередньо на скляну підкладку, спостерігається гасіння люмінесценції за рахунок коагуляції окремих нанокристалів. Серед різних складів нанокристалів, що були отримані, найбільш перспективним для подальших досліджень визнано нанокристали складу  $\text{CsPbBr}_2\text{Cl}$ , для яких максимум люмінесценції  $\sim 490$  нм і час загасання люмінесценції – порядку 1 нс при фотозбудженні і збудженні джерелом  $\alpha$ -частинок.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- 1 Kovalenko M. V., Bodnarchuk M. I. Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Discovery to Self-assembly and Applications // *Chimia*. – 2017. – Vol. 71, No. 7/8. – P. 461–470. – DOI:10.2533/chimia.2017.461
- 2 Montanarella F., Kovalenko M. V. Three Millennia of Nanocrystals // *ACS Nano*. – 2022. – Vol. 16. – P. 5085–5102. – DOI:10.1021/acsnano.1c11159
- 3 Akkerman Q. A., Rainò G., Kovalenko M. V., Manna L. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals // *Nature Materials*. – 2018. – Vol. 17, No. 5. – P. 394–405. – DOI:10.1038/s41563-018-0018-4
- 4 Swarnkar A., Chulliyil R., Marshall A. R. та ін. Quantum dot-induced phase stabilization of  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> perovskite for high-efficiency photovoltaics // *Science*. – 2016. – Vol. 354, No. 6308. – P. 92–95. – DOI:10.1126/science.aag2700
- 5 Protesescu L., Yakunin S., Kumar S. та ін. Dismantling the “Red Wall” of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium–Cesium Lead Iodide Nanocrystals // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11, No. 3. – P. 3119–3134. – DOI:10.1021/acsnano.7b00116
- 6 Wang C., Chesman A. S. R., Jasieniak J. J. Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – P. 232–235. – DOI:10.1039/C6CC08282C
- 7 Huang H., Polavarapu L., Sichert J. A. та ін. Colloidal lead halide perovskite nanocrystals: synthesis, optical properties and applications // *NPG Asia Materials*. – 2016. – Vol. 8. – Article e328. – DOI:10.1038/am.2016.167
- 8 Weidman M. C., Goodman A. J., Tisdale W. A. Colloidal halide perovskite nanoplatelets: an exciting new class of semiconductor nanomaterials // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, No. 12. – P. 5019–5030. – DOI:10.1021/acs.chemmater.7b01384
- 9 Feynman R. P. There’s Plenty of Room at the Bottom // *Engineering and Science*. – 1960. – Vol. 23, No. 5. – P. 22–36
- 10 Taniguchi N. On the Basic Concept of Nano-Technology // *Proceedings of the*

International Conference on Production Engineering. – Tokyo, 1974. – Part II. – P. 5–10

11 McCray W. P. Will Small Be Beautiful? Making Policies for Our Nanotech Future // *History and Technology*. – 2005. – Vol. 21, No. 2. – P. 177–203. – DOI:10.1080/07341510500037548

12 Toumey C. The Literature of Promises // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3, No. 4. – P. 180–181. – DOI:10.1038/nnano.2008.102

13 Joachim C. To Be Nano or Not to Be Nano? // *Nature Materials*. – 2005. – Vol. 4, No. 2. – P. 107–109. – DOI:10.1038/nmat1316

14 Faber B. Popularizing Nanoscience: The Public Rhetoric of Nanotechnology, 1986–1999 // *Technical Communication Quarterly*. – 2006. – Vol. 15, No. 2. – P. 141–169. – DOI:10.1080/10572250600741991

15 Zhumekenov A. A., Saidaminov M. I., Haque M. A. та и.н. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length // *ACS Energy Letters*. – 2016. – Vol. 1, No. 1. – P. 32–37. – DOI:10.1021/acseenergylett.6b00002

16 Maculan G., Sheikh A. D., Abdelhady A. L. та и.н. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 6, No. 19. – P. 3781–3786. – DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b02460

17 Saidaminov M. I., Abdelhady A. L., Murali B. та и.н. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – Article 7586. – DOI:10.1038/ncomms8586

18 Shi D., Adinolfi V., Comin R. та и.н. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals // *Science*. – 2015. – Vol. 347, No. 6221. – P. 519–522. – DOI:10.1126/science.aaa2725

19 Dirin D. N., Cherniukh I., Yakunin S. та и.н. Solution-grown CsPbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals for photon detection // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, No. 23. – P. 8470–8474. – DOI:10.1021/acs.chemmater.6b04298

- 20 Nazarenko O., Yakunin S., Morad V. та ін. Single crystals of caesium formamidinium lead halide perovskites: solution growth and gamma dosimetry // *NPG Asia Materials*. – 2017. – Vol. 9, No. 4. – Article e373. – DOI:10.1038/am.2017.45
- 21 Y. Rakita, N. Kedem, S. Gupta та ін. Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr<sub>3</sub> Single Crystals and Their Characterization // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – Vol. 16, No. 10. – P. 5717–5725. – DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00764
- 22 J.K. Park, S.Y. Kim, J.H. Kim та ін. Spray-coated nanocrystalline CsPbBr<sub>3</sub> perovskite thin-films for large area and efficient rigid and flexible light emitting diodes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 918. – P. 165560. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165560
- 23 T. Skrypnyk, I. Bespalova, L. Boesel, O. Sorokin. Enhancing the stability of perovskite nanocrystals in polyacrylate composites // *Funct. Mater.* – 2024. – v. 31, № 2. – P. 252-259. – DOI: 10.15407/fm31.02.252
- 24 T. Skrypnyk, O. Viahin, I. Bespalova, та ін. Scintillation properties of composite films based on CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals embedded in PMMA // *Radiation Measurements*. – 2023. – v. 169. – P. 107028. – DOI: 10.1016/j.radmeas.2023.107028.
- 25 T.V. Skrypnyk, I.I. Bespalova, I.I. Grankina, та ін. Comparison of luminescent properties of halide perovskite nanocrystals in solutions and polymer films // *Funct. Mater.* – 2022. – v. 29, № 4. – P. 481-487. – DOI: 10.15407/fm29.04.481.
- 26 C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, та ін. Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2018. – v. 65. – P. 1977–1997. – DOI: 10.1109/TNS.2018.2840160.

27 P. Lecoq, C. Morel, J.O. Prior, та ін. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge // *Physics in Medicine & Biology*. – 2020. – v. 65. – P. 21RM01. – DOI: 10.1088/1361-6560/ab9500

28 C. Dujardin, A. Bessière, A.-L. Bulin, та ін. Inorganic Nanoscintillators: Current Trends and Future Perspectives // *Adv. Optical Mater.* – 2025. – P. 2402739. – DOI: 10.1002/adom.202402739