

УДК 538.93

ЗМІНИ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ CsPbBr_3 ТА CsPbCl_3 ПІДДАНИХ ДІЇ Х-ОПРОМІНЕННЯ

Богдан Павлик¹, Роман Лис¹, Роман Гамерник²,
Микола Гойдало¹

Львівський національний університет імені Івана Франка.

¹Кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки,
вул. Ген. Тарнавського, 107. Львів 79017, Україна.

²Кафедра експериментальної фізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8. Львів 79005, Україна

Павлик Б.В. та ін. (2025). Зміни термостимульованої провідності кристалів CsPbBr_3 та CsPbCl_3 підданих дії Х-опромінення. *Електроніка та інформаційні технології*, 29, 145-154.
<https://doi.org/10.30970/eli.29.13>

АНОТАЦІЯ

Вступ. Кристали CsPbBr_3 та CsPbCl_3 залишаються одними із найбільш інтенсивно досліджуваних матеріалів. Це зумовлено їхнім високим коефіцієнтом корисної дії в сонячних батареях, яка зараз перевищує 22 %. Однак невирішеною проблемою є деградація даних перовскітів під впливом зовнішніх чинників.

Методика досліджень. В даній роботі досліджувалися монокристали перовскітів CsPbBr_3 та CsPbCl_3 , які були піддані впливу Х-опромінення. Експеримент спрямований на вивчення закономірностей дозних (Х-опромінення) змін електрофізичних характеристик кристалів. Таке дослідження є актуальним через високу чутливість матеріалів до УФ, Х-, та γ-випромінювання, що робить їх перспективними для виготовлення фотодетекторів в сфері виявлення іонізуючих випромінювань.

Результати досліджень. Виявлено, що зміни енергій активації електропровідності можуть бути зумовлені зміною механізму провідності внаслідок формування перовскітних фазових перетворень у кристалах CsPbBr_3 . Спостерігалось зменшення енергій активації провідності в області високих температур (160–180) °С, зумовлене дією Х-променів. Виявлена тенденція до зменшення енергій активації провідності при збільшенні величини дози опромінення. В області низьких температур (30–90) °С у кристалах CsPbBr_3 спостерігалися різкі зміни сили струму через зразки. Величина струму суттєво знижується в області (95–140) °С, і продовжується подальшим збільшенням в діапазоні вищих температур. Висловлено припущення, що такі результати можуть бути зумовлені генеруванням радіаційно-стимульованих дефектів вакансійного типу (V_{Br}). Утворення аналогічних фазових структур у кристалах CsPbCl_3 відбувається за значно нижчих температур і значно менших величин відповідних термострумів, тому для їхнього аналізу необхідні додаткові детальніші дослідження. Генерація радіаційних дефектів для кристалів CsPbCl_3 стає суттєвою за доз ≥ 130 Гр.

Висновки. У роботі встановлено, що дія Х-випромінювання і подальше проходження струму через кристал CsPbBr_3 супроводжується формуванням двох перовскітних фаз CsPb_2Br_5 та Cs_4PbBr_6 . Формування відповідних фазових структур у кристалах CsPbCl_3 відбувається за значно нижчих температур і значно менших величин відповідних термострумів, тому для їхнього аналізу необхідні додаткові детальніші дослідження.



Ключові слова: Х-опромінення, радіаційні дефекти, перовскіти, енергія активація провідності.

ВСТУП

Перовскітні матеріали стали найбільш перспективними та ефективними недорогими енергетичними матеріалами для різноманітних оптоелектронних і фотонних пристроїв. Унікальні фізичні властивості цих структур [1], такі як високий коефіцієнт поглинання, амбіполярний транспорт заряду на великі відстані, низька енергія зв'язку екситонів, висока діелектрична проникність, сегнетоелектричні властивості тощо, викликали величезний інтерес до цих матеріалів для оптоелектронних і фотоелектричних застосувань. Чудові сегнетоелектричні та надпровідні властивості перовскітів на основі оксидів були ретельно вивчені для різних застосувань [2]. Завдяки екситонним властивостям шаруватих перовскітних матеріалів (органіко-неорганічних галогенідів свинцю) ці матеріали були вивчені для застосування в тонкоплівкових світлодіодах (LED) і польових транзисторах (FET) [3]. Перовскітні матеріали також широко використовуються в світлодіодах, фотодетекторах, нанолазерах і хвилеводах [4].

Галогенідні напівпровідники свинцю з кристалічною структурою перовскіту та стехіометрією CsPbX_3 (де $X = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ або їх суміші), вирощені в розчині чи за допомогою метода Бріджмена [5], останнім часом стали, можливо, найбільш інтенсивно досліджуваним класом неорганічних оптоелектронних матеріалів, після демонстрації безпрецедентної продуктивності в якості поглиначів випромінювання із ефективністю перетворення електроенергії, яка зараз перевищує 22 %. Ці матеріали незабаром також можуть використовуватися у світловипромінюючих діодах, лазерах, ультрафіолетових та інфрачервоних фотодетекторах, а також в Х-детекторах та детекторах гамма-променів.

Таке різноманіття застосувань значною мірою пояснюється унікальними параметрами та характеристиками, високою дефектостійкістю цих напівпровідників: низька густина електронних пасток, незважаючи на велику концентрацію точкових дефектів. Кілька загальноприйнятих параметрів є прикладом оригінальної фотофізичної та електронної якості перовскітів: низька концентрація носіїв (10^9 – 10^{11} см^{-3}), низька густина пасток (10^9 – 10^{10} см^{-3}), які нижчі, ніж у монокристалічного Si, висока рухливість носіїв ($2,5$ – $1000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), тривалий час життя носіїв заряду ($0,08$ – 450 нс), великі електронно-діркові дифузійні довжини пробігу (2 – 175 мкм), малі ефективні маси носіїв заряду ($0,069$ – $0,25 m_0$), високі коефіцієнти оптичного поглинання на краю поглинання (1 – $4,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) і висока ефективність люмінесценції [5].

Електропровідність напівпровідникових сполук залежить від концентрації дефектів в кристалі і від температури. З підвищенням температури електропровідність напівпровідників збільшується, що зумовлено зростанням концентрації носіїв заряду. Низка досліджень [1–5], які розглядають високу іонну провідність в монокристалах цих матеріалів, пояснюють це міграцією аніонів. Інше дослідження [6] також підтверджує це, припускаючи, що ці матеріали є галогід-іонними провідниками та що їхня іонна провідність близька до інших добре відомих галогенід-іонних провідників PbBr_2 та PbCl_2 . Розрахована в цьому дослідженні енергія активації міграції становила $0,25 \text{ eV}$ для CsPbBr_3 . Зокрема, це дослідження пояснює, що провідність зумовлена міграціями аніонів [6].

Сполуки зі структурою перовскіту легко змінюють свою кристалічну структуру від ромбічної до кубічної через тетрагональну. Крім того, в певних діапазонах температур часто спостерігається співіснування кількох фаз. Фазове перетворення від ромбічної

до кубічної відбувається в діапазоні температур від кімнатної температури до 473 K. Це спостереження підтверджується дослідженнями [6] на цю тему, в яких також описані інші фазові перетворення, а саме тетрагональна фаза виділяється між ромбічною і кубічною.

Перовскітні плівки часто мають велику кількість внутрішніх дефектів, таких як антивузлові дефекти (тобто іони *A* на *B*-вузлах), міжвузлові дефекти та вакансії, а також домішки та висячі зв'язки на границях зерен і поверхнях, що може призвести до енергетичних станів, які значно сприяють безвипромінювальній рекомбінації фотоактивованих носіїв. На рівні пристрою така небажана рекомбінація неминуче збільшує дефіцит напруги холостого ходу, таким чином діючи як важлива перешкода на шляху до досягнення теоретичної межі ефективності [7].

Окрім термічного розкладання летких органічних катіонів, деградація під впливом вологи, кисню та світла також значно скорочує термін служби, і наявність дефектів, ймовірно є посередником цієї деградації [8-10].

Крім того, небажаний фазовий перехід FAPbI_3 і CsPbI_3 із перовскітної фази в неперовскітну фазу швидко перетворює верхній шар поглинання світла в оптичний мертвий шар протягом декількох днів [11-13]. Нарешті, погана відтворюваність і гістерезис залежності струм-напруга, які пов'язані з утворенням дефектів і міграцією, залишаються невирішеною проблемою [14, 15]. Підсумовуючи, можна стверджувати, що дефекти перовскіту відповідають за більшість проблемних питань, які терміново необхідно розв'язати для остаточної комерціалізації приладів на основі перовскітних кристалів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У експерименті використовувались монокристали CsPbBr_3 та CsPbCl_3 вирощені методом Бріджмена, товщиною 2,3 мм із припаяними за допомогою срібної пасти контактами. Для визначення впливу іонізуючого випромінювання на електрофізичні властивості кристалів було досліджено температурні залежності зміни сили струму опромінених X-променями (X-променева установка УРС-1.0; мідний антикатод; струм пучка 10 мА; напруга 45 кВ) дозами 13, 43 та 130 Гр.

Температурні залежності струму через зразок досліджувалися у затемненому кристалі за постійної напруги 1 В, зразок при цьому не забарвлювався. Для вимірювання електропровідності кристалів контакти формувалися за допомогою срібної пасти. Товщина зразка вибиралася такою, щоб було повне поглинання X-випромінювання, яка падало на нього.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В неопроміненому кристалі (рис. 1, крива 1) можна відзначити слабку зміну значень струму, в діапазоні температур 20–90 °С, від фонового значення до $2 \cdot 10^{-8}$ А. Дана залежність зберігається при короткій (13 Гр) експозиції кристалу. При збільшенні дози опромінення (43–130 Гр) діапазон слабкої зміни розширюється до 115 °С (рис. 1, криві 3 та 4).

З врахуванням аналізу літературних даних [4] можна стверджувати, що вихідні кристали CsPbBr_3 володіють монофазністю в діапазоні температур від 20 до 90 °С і дозах опромінення до 13 Гр. Монофазність порушується, якщо кристал був підданий дії X-випромінювання дозами більшими за 13 Гр (рис. 1, криві 3 та 4) і подальшого прикладання постійного струму через зразок.

Енергії активації термостимульованої електропровідності неопромінених і опромінених низькими дозами (до 13 Гр) кристалів CsPbBr_3 у низько- та високотемпературних перовскітних фазах практично співпадають між собою і

становлять 0,43 еВ. За дози опромінення $D > 43$ Гр енергія активації низькотемпературної області термостимульованої електропровідності зростає до величини 0,68 еВ, а в області високотемпературної фази вона зменшується до 0,36 еВ.

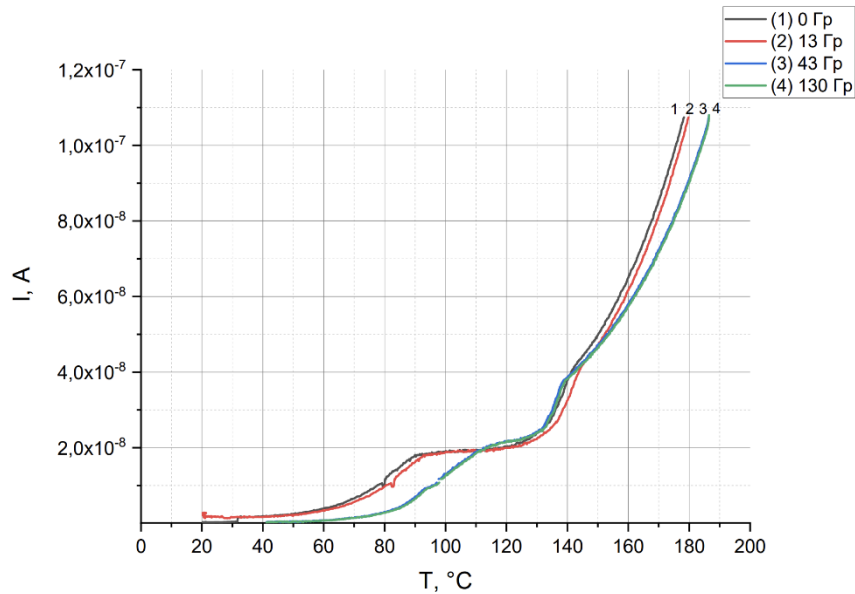
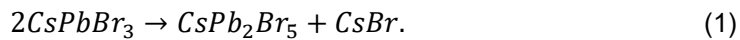
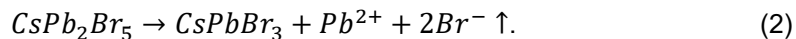


Рис. 1. Х-променева зміна температурної залежності сили струму в кристалі CsPbBr_3 . $U = \text{const} = 1$ В.
Fig. 1. X-ray change of temperature dependence of current strength in a CsPbBr_3 crystal. $U = \text{const} = 1$ V.

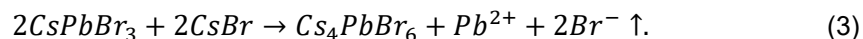
Можна припустити, що дія Х-випромінювання, аналогічно як і дія атмосферної вологи [16], приводить до деградації монофазності кристала CsPbBr_3 з утворенням тетрагональних фаз CsPb_2Br_5 , які представляються реакцією:



Проходження струму I через зразок супроводжується наявністю іонної провідності завдяки іонам Br^- , а також рухом основних носіїв заряду – дірок. В кінцевому варіанті, коли іони бром у досягнуть анода, атоми бром виділяються із зразка:



Надлишок CsBr у кристалі сприяє також утворенню фази Cs_4PbBr_6 [17] за схемою:



А це означає, що дія Х-випромінювання і подальше проходження струму через кристал CsPbBr_3 за температури, меншої за 115 °C, супроводжується формуванням двох нових перовскітних фаз CsPb_2Br_5 та Cs_4PbBr_6 .

Внаслідок реакцій (2) та (3) можливе утворення атомів свинцю, які забарвлюють кристал CsPbBr_3 і зменшують його прозорість.

За подальшого підвищення температури, починаючи з 135°C , спостерігається різке збільшення величини струму через зразок (при $130^\circ\text{C} - 2 \cdot 10^{-8} \text{ A}$, а при $180^\circ\text{C} - 6 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ у неопромінену та опромінену малою дозою ($D < 13 \text{ Gr}$) та $9 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ в опромінених ($D > 43 \text{ Gr}$) кристалах). Як видно з графічної залежності (рис. 1) величини термостимульованих струмів через опромінений ($D > 43 \text{ Gr}$) зразок CsPbBr_3 зменшуються зі збільшенням температури. Стрімке збільшення величини термоструму за нагрівання зумовлене формуванням високотемпературної перовскітної фази в околі температур 130°C .

Зі збільшенням величини дози опромінення ($D > 13 \text{ Gr}$) в діапазоні температур $135\text{--}180^\circ\text{C}$ спостерігається незначне зменшення величини струму через зразок, що може бути зумовлено і генерацією радіаційних дефектів вакансійного типу, які є пастками для основних носіїв заряду.

На рис. 2 представлено залежності зміни характеру проходження термоструму через кристал CsPbCl_3 . Вимірювання електропровідності проводилося у затемненому кріостаті. Форми відповідних кривих (в залежності від величини дози опромінення) відрізняються від відповідних залежностей отриманих при дослідженні кристалів CsPbBr_3 , але добре корелюють із експериментальними результатами, представленими у роботі [18].

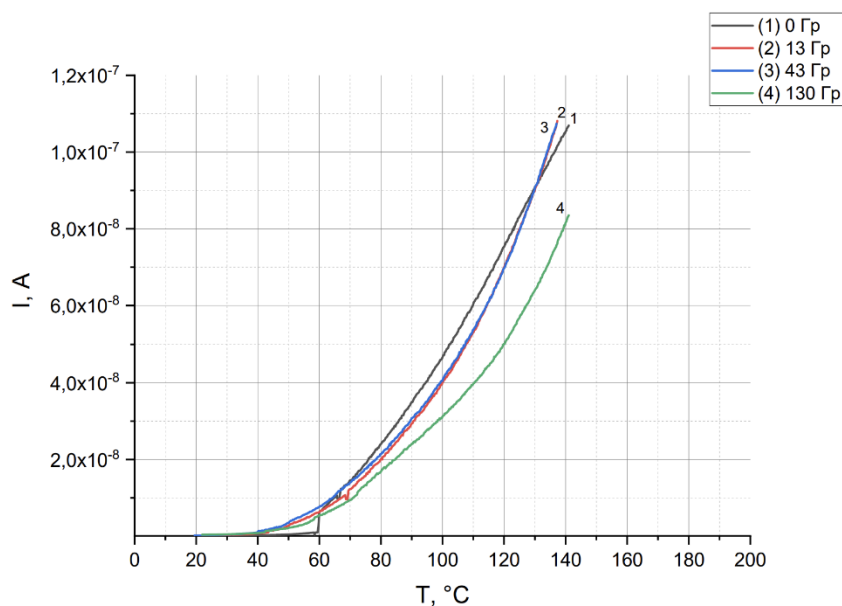


Рис. 2. Термостимульовані закономірності змін величини струму в опроміненому кристалі CsPbCl_3 . $U = \text{const} = 1 \text{ B}$.

Fig. 2. Thermally stimulated patterns of changes in the current magnitude in an irradiated CsPbCl_3 crystal. $U = \text{const} = 1 \text{ V}$.

Енергія активації термостимульованої електропровідності кристалів CsPbCl_3 як вихідних зразків, так і низькодозно ($D < 43 \text{ Gr}$) опромінених X-випромінюванням, є дещо більша, ніж у випадку кристалів CsPbBr_3 . Але зі збільшенням величини

поглинутої дози до 130 Гр, енергія активації, як і для кристалів CsPbBr₃, зменшується до значення 0,49 еВ.

Оскільки формування відповідних фазових структур у кристалах CsPbCl₃ відбувається за значно нижчих температур і значно менших величин відповідних термострумів, тому для їх аналізу потрібні додаткові експериментальні дослідження. Звертає на себе той факт, що дія Х-опромінення ($D = 13$ Гр та $D = 43$ Гр) практично однаково проявляється і слабо відрізняються ці криві (рис. 2, криві 2 та 3) від кривої у випадку неопроміненого зразка (рис. 2, крива 1). Тільки за дози опромінення 130 Гр спостерігається більш стрімке зменшення величини термоструму (рис. 2, крива 4).

В області високотемпературної перовскітної фази CsPbCl₃ ($t = 140$ °С) величина струму зменшилась з $1,1 \cdot 10^{-7}$ А до величини $8,0 \cdot 10^{-8}$ А, що може бути зумовлено генерацією радіаційних дефектів, подібно як і у випадку з кристалами CsPbBr₃.

Термостимульовані закономірності змін величини струму (рис. 3) через кристал CsPbBr₃ при охолодженні корелюють із відповідними даними, отриманими при їх нагріванні. Спостерігається тільки зменшення області температур існування перовскітних фазових перетворень: 90–135 °С при нагріванні та 120–130 °С при охолодженні.

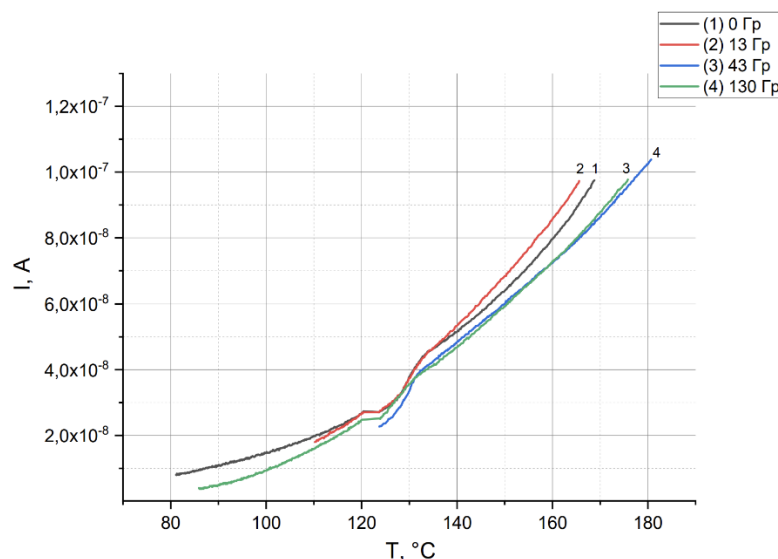


Рис. 3. Термостимульовані закономірності змін величини струму в опроміненому кристалі CsPbBr₃ при охолодженні. $U = \text{const} = 1$ В.

Fig. 3. Thermally stimulated regularities of changes in the current magnitude in an irradiated CsPbBr₃ crystal upon cooling. $U = \text{const} = 1$ V.

У випадку вимірювання закономірностей зміни величини струму через кристал CsPbCl₃ при його охолодженні (рис. 4) спостерігається кореляція величини струмів опромінених і неопромінених зразків тільки у високотемпературній ($t > 140$ °С) області. При охолодженні зразків опромінених дозами 130 Гр, в області температур менших 110 °С, спостерігається більш швидке зменшення величини струму через зразок: при 90 °С у неопромінених та опромінених ($D < 130$ Гр) – $I = (4,0\text{--}4,6) \cdot 10^{-8}$ А, а у випадку охолодження зразка опроміненого дозою 130 Гр – $I = 1,8 \cdot 10^{-8}$ А (рис. 4).

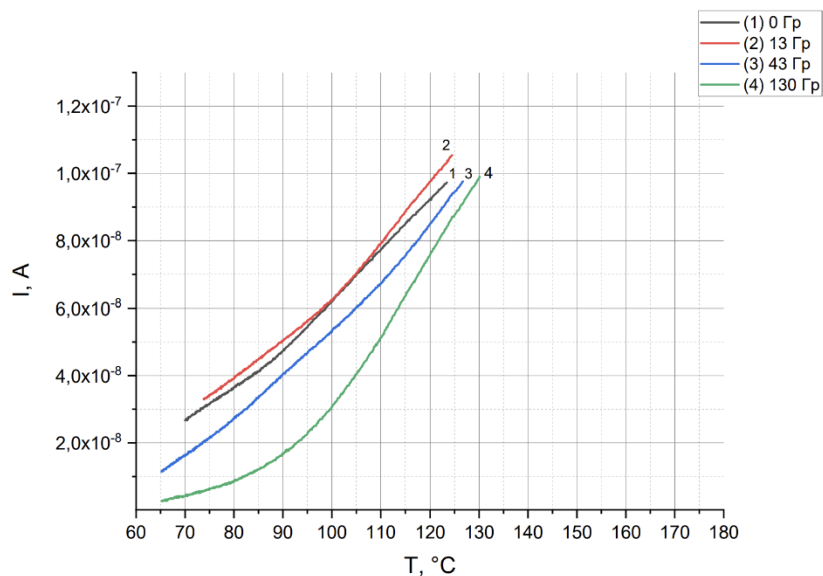


Рис. 4. Термостимульовані закономірності змін величини струму в опромінену кристалі CsPbCl_3 при охолодженні. $U = \text{const} = 1 \text{ В}$.

Fig. 4. Thermostimulated regularities of the current magnitude changes in the irradiated CsPbCl_3 crystal during cooling. $U = \text{const} = 1 \text{ V}$.

ВИСНОВКИ

Аналіз отриманих результатів дозволяє підтвердити зроблені припущення про співіснування в матриці кристалів CsPbBr_3 таких перовскітних фаз: CsPb_2Br_5 та Cs_4PbBr_6 . Ці фази можуть утворюватися за дії на кристал CsPbBr_3 іонізуючого Х-випромінювання за поглинутої дози $D \geq 43 \text{ Гр}$. Механізм перебудови перовскітних структур за дії на них радіації можна пояснити радіаційно-стимульованим вакансійним дефектоутворенням.

Формування відповідних фазових структур, аналогічних до структур для кристалів CsPbBr_3 , у кристалах CsPbCl_3 відбувається за значно нижчих температур і значно менших величин відповідних термострумів, тому для їхнього аналізу необхідні додаткові детальніші дослідження. Генерація радіаційних дефектів для кристалів CsPbCl_3 стає суттєвою за доз, не менших 130 Гр .

ДОТРИМАННЯ ЕТИЧНИХ СТАНДАРТІВ

Автори заявляють, що не мають конкуруючих інтересів.

АВТОРСЬКИЙ ВНЕСОК

Загальна концептуалізація [Б.П., Р.Л., Р.Г., М.Г.]; методика [Б.П., Р.Л., Р.Г.]; дослідження [Б.П., Р.Л., Р.Г., М.Г.]; написання початкової версії статті [Б.П., Р.Л.]; написання кінцевої версії статті та редагування [Р.Г., М.Г.]; підготовка графічного матеріалу [Р.Л., М.Г.].

Усі автори ознайомилися та погодилися з опублікованою версією статті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Jinsong Huang, Yongbo Yuan, Yuchuan Shao, Yanfa Yan. (2017). Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications. *Nature Reviews Materials*, 2(7), 17042 (1–19). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42>
- [2] Pankaj P. Khirade, Anil V. Raut. (2022) Perovskite Structured Materials: Synthesis, Structure, Physical Properties and Applications. *Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials*, (1–31). <https://doi.org/10.5772/intechopen.106252>
- [3] Gnanasampanthan Abiram, Murugathas Thanihaichelvan, Punniamoorthy Ravirajan, Dhayalan Velauthapillai. (2022). Review on Perovskite Semiconductor Field–Effect Transistors and Their Applications. *Nanomaterials*, 12(14), 2396 (1–33). <https://doi.org/10.3390/nano12142396>
- [4] Reshmi Varma, P.C. (2018). Low-Dimensional Perovskite. *Perovskite Photovoltaics. Chapter 7 – Low-Dimensional Perovskites*, 197–229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00007-1>
- [5] Dirin, D.N., Cherniukh, I., Yakunin, S., Shynkarenko, Y., Kovalenko, M.V. (2016). Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials*, 28, 8470–8474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04298>
- [6] Kayun, I., Lys, R., Tymkiv, Y. (2023). Modeling of ion transfer processes in CsPbBr₃ crystals. *Proceedings of the 2023 IEEE 13th International conference on electronics and information technologies (ELIT 2023)*, 340–343. <https://doi.org/10.1109/ELIT61488.2023.10311009>
- [7] Zhendong Guo, Man Yuan, Gaoyuan Chen, Feng Liu, Ruifeng Lu, Wan-Jian Yin. (2024). Understanding Defects in Perovskite Solar Cells through Computation: Current Knowledge and Future Challenge. *Advanced Science*, 11(20), 2305799(1–13). <https://doi.org/10.1002/advs.202305799>
- [8] Aurélien M.A. Leguy, Yinghong Hu, Mariano Campoy-Quiles, M. Isabel Alonso, Oliver J. Weber, Pooya Azarhoosh, Mark van Schilfgaarde, Mark T. Weller, Thomas Bein, Jenny Nelson, Pablo Docampo, Piers R. F. Barnes (2015). Reversible Hydration of CH₃NH₃PbI₃ in Films, Single Crystals, and Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 27(9), 3397–3407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>
- [9] Namyoung Ahn, Kwisung Kwak, Min Seok Jang, Heetae Yoon, Byung Yang Lee, Jong-Kwon Lee, Peter V. Pikhitsa, Junseop Byun, Mansoo Choi. (2016). Trapped charge-driven degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications*, 7(13422), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms13422>
- [10] Nicholas Aristidou, Christopher Eames, Irene Sanchez-Molina, Xiangnan Bu, Jan Kosco, M. Saiful Islam, Saif A. Haque. (2017). Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications*, 8(15218), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms15218>
- [11] Wei Hui, Lingfeng Chao, Hui Lu, Fei Xia, Qi Wei, Zhenhuang Su, Tingting Niu, Lei Tao, Bin Du, Deli Li, Yue Wang, He Dong, Shouwei Zuo, Bixin Li, Wei Shi, Xueqin Ran, Ping Li, Hui Zhang, Zhongbin Wu, Chenxin Ran, Lin Song, Guichuan Xing, Xingyu Gao, Jing Zhang, Yingdong Xia, Yonghua Chen and Wei Huang. (2021). Stabilizing black-phase formamidinium perovskite formation at room temperature and high humidity. *Science*, 371(6536), 1359–1364. <https://doi.org/10.1126/science.abf7652>
- [12] Shaun Tan, Ilhan Yavuz, Marc H. Weber, Tianyi Huang, Chung-Hao Chen, Rui Wang, Hao-Cheng Wang, Jeong Hoon Ko, Selbi Nuryyeva, Jingjing Xue, Yepin Zhao, Kung-Hwa Wei, Jin-Wook Lee, Yang Yang. (2020). Shallow Iodine Defects Accelerate the Degradation of α -Phase Formamidinium Perovskite. *Joule*, 4(11), 2426–2442. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.08.016>

- [13] Yong Wang, Yuetian Chen, Taiyang Zhang, Xingtao Wang, Yixin Zhao. (2020). Chemically Stable Black Phase CsPbI₃ Inorganic Perovskites for High-Efficiency Photovoltaics. *Advanced Materials*, 32(45), 2001025. <https://doi.org/10.1002/adma.202001025>
 - [14] Dane W. de Quilettes, Sarah M. Vorpahl, Samuel D. Stranks, Hirokazu Nagaoka, Giles E. Eperon, Mark E. Ziffer, Henry J. Snaith and David S. Ginger. (2015). Solar cells. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*, 348(6235), 683-6. <https://doi.org/10.1126/science.aaa5333>
 - [15] Jie Xing, Qi Wang, Qingfeng Dong, Yongbo Yuan, Yanjun Fang and Jinsong Huang. (2016). Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 30484–30490, <https://doi.org/10.1039/C6CP06496E>
 - [16] Turedi, B., Lee, K.J., Dursun, I., Alamer, B., Wu, Z., Alarousu, E., Mohammed, O.F., Cho, N., Bakr, O.M. (2018). Water-Induced Dimensionality Reduction in Metal-Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 14128–14134. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01343>
 - [17] Zhang, Z., Zhu, Y., Wang, W., Zheng, W., Lin, R., Li, X., Zhang, H., Zhong, D., Huang, F. (2018). Aqueous Solution Growth of Millimeter-Sized Nongreen-Luminescent Wide Bandgap Cs₄PbBr₆ Bulk Crystal. *Crystal Growth & Defect*, 18, 6393–6398. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00817>
 - [18] Bruzzi, M., Latino, M., Falsini, N., Calisi, N., Vinattieri, A. (2022). Electrical and Optical Characterization of CsPbCl₃ Films around the High-Temperature Phase Transitions. *Nanomaterials*, 12(3), 570(1–17). <https://doi.org/10.3390/nano12030570>
-

CHANGES IN THERMALLY STIMULATED CONDUCTIVITY OF CsPbBr₃ AND CsPbCl₃ CRYSTALS EXPOSED TO X-RAY IRRADIATION

¹Bohdan Pavlyk¹, Roman Lys¹, Roman Gamernyk², Mykola Goydalo¹

Ivan Franko National University of Lviv.

¹Department of Sensory and Semiconductor Electronics,
St. Tarnavskogo 107, Lviv 79017, Ukraine.

²Department of Experimental Physics,
St. Kyrylo and Mefodiy 8, Lviv 79005, Ukraine

ABSTRACT

Introduction. CsPbBr₃ and CsPbCl₃ crystals remain among the most intensively studied materials. This is due to their high efficiency in solar cells, which currently exceeds 22%. However, an unsolved problem is the degradation of these perovskites under the influence of external factors.

Materials and Methods. This study investigates monocrystals of perovskites CsPbBr₃ and CsPbCl₃ subjected to X-ray irradiation. The experiment aims to establish the dose-dependent patterns of changes in the electrical characteristics of the crystals. Research under these conditions is relevant due to the high photosensitivity of the materials in the UV, X-ray, and γ-ray spectra, making them promising for the fabrication of photodetectors in the detection of ionizing radiation.

Results and Discussion. It has been found that changes in the activation energies of electrical conductivity may result from alterations in the conduction mechanism due to the formation of perovskite phase transitions in CsPbBr_3 crystals. A decrease in activation energies of conductivity in the high-temperature range (160–180 °C) was observed, attributed to the effect of X-rays. A trend towards decreasing activation energies of conductivity with increasing dose of irradiation was identified. In the low-temperature range (30–90 °C), CsPbBr_3 crystals exhibited sharp changes in current through the samples, significantly decreasing in the range of (95–140) °C, followed by an increase in current at higher temperatures. It is suggested that these results may be attributed to radiation-stimulated generation of vacancy-type defects (V_{Br}) in CsPbBr_3 crystals. The formation of similar phase structures in CsPbCl_3 crystals occurs at significantly lower temperatures and much lower corresponding thermoelectric currents, necessitating further detailed investigations for their analysis. The generation of radiation defects in CsPbCl_3 crystals becomes significant at doses ≥ 130 Gy.

Conclusions. The study establishes that the influence of X-ray irradiation and the subsequent passage of current through CsPbBr_3 crystals is accompanied by the formation of two perovskite phases, CsPb_2Br_5 and Cs_4PbBr_6 . The formation of the corresponding phase structures in CsPbCl_3 crystals occurs at much lower temperatures and much smaller values of the corresponding thermal currents, therefore, additional, more detailed studies are required for their analysis.

Keywords: X-ray irradiation, radiation defects, perovskites, conduction activation energy.