

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-17U

А.С.Волошиновський, С.В.Мягкота

АГРЕГАТУВАННЯ ДОМІШКОВИХ ІОНІВ СВИНЦЮ В
КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ ТИПУ CsCl

ЛЬВІВ

УДК: 535.37

PACS: 32.50.+d, 87.15.Mi, 78.60.-b, 33.50.-j

Агрегатування домішкових іонів свинцю в кристалічних структурах типу CsCl

А.С.Волошиновський, С.В.Мягкота

Анотація. В роботі приведено результати дослідження процесів агрегатування одиничних іонів свинцю, які відбуваються в кристалічних матрицях зі структурою типу CsCl (CsCl, CsBr, CsI). Особливості спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних характеристик свинцевовмісних нанокристалів, вбудованих в галоїдні матриці, пояснюються на основі припущення про вплив квантово-розмірного ефекту і гідростатичного тиску зі сторони матриці. Описано випадок сильного і слабого квантово-розмірного ефекту на прикладі нанокристалів CdS і CuCl, вбудованих в кристалічні і скляні матриці. Вивчено процеси агрегатування домішкових катіонів Pb^{2+} і аніонів X^- (F, Cl, Br, I) з утворенням наночастинок $CsPbX_3$ і CsX при активуванні кристалічних матриць активатором PbX_2 .

Aggregation of lead ions in the crystalline matrix with CsCl type structure

A.S.Voloshinovskii, S.V.Myagkota

Abstract. The results of the investigation of aggregation processes in the crystalline matrices with CsCl type structure activated by Pb^{2+} ions are reported. The peculiarities of spectral-luminescent and luminescent-kinetic characteristics of Pb-based nanocrystals embedded in the halide crystal matrices are explained on the basis of an assumption about the influence of quantum confinement effect and the of matrix hydrostatic pressure. The strong and weak confinement effects have been described by the example of CdS and CuCl nanocrystals embedded in the crystalline and glass matrixes. Aggregation process of impurity cations Pb^{2+} and anions X^- (F, Cl, Br, I) with creation of $CsPbX_3$ and CsX nanoparticles under the activation of crystalline matrices by PbX_2 was studied.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2003

Institute for Condensed Matter Physics 2003

1. Вступ

В сучасній фізиці твердого тіла широкого поширення набрали дослідження об'єктів пониженої розмірності. Особливий інтерес для розвитку фізики низькорозмірних структур і створення нових матеріалів представляють напівпровідникові нанокристали, втілені в твердотільні діелектричні матриці. В останні роки в науковій періодиці з проблем фізики твердого тіла тематика дослідження напівпровідникових наноструктур займає $\frac{2}{3}$ від загальної кількості публікацій.

Серед різноманіття напівпровідникових нанокристалів, котрі інтенсивно досліджуються з використанням різних експериментальних і теоретичних методик, особливе місце займають свинцевовмісні нанокристали типу CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$). Зацікавлення цими нанокристалом пояснюється наявністю інтенсивної люмінесценції у видимому діапазоні, співмірною з інтенсивністю відповідних монокристалів та часами загасання порядку декількох десятків пікосекунд [1].

Матеріали з такими люмінесцентно-кінетичними характеристиками є перспективними для використання в ролі швидкодіючих перетворювачів високоенергетичного опромінення в видиме світло.

Перспективність використання певного матеріалу в ролі швидкодіючого перетворювача високоенергетичного опромінення в видиме світло може бути оцінена з аналізу результатів дослідження процесів трансформації і випромінювального розпаду електронних збуджень в даному матеріалі.

Такі результати можуть бути отримані при дослідженні спектрально-люмінесцентних характеристик тестуючого матеріалу, використовуючи збуджуючі джерела з неперервним спектром в широкому енергетичному діапазоні.

В даній роботі приведені результати дослідження спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних характеристик свинцевовмісних нанокристалів, диспергованих в кристалічних матрицях зі структурою CsCl , при збудженні синхротронним випромінюванням в енергетичному діапазоні $4 \div 20 \text{eV}$ і використанні методів спектроскопії з часовим розділенням.

Крім практичного інтересу свинцевовмісні нанокристали цікаві ще і як модельні об'єкти. В роботі [2] вказано, що експериментальне підтвердження агрегування одиничних йонів свинцю, яке відбувається в кристалічних матрицях різної структури в процесі тривалого ($t=35 \div 200$ год) високотемпературного ($T=150 \div 250^\circ\text{C}$) відпаду, дозволяє гіпотетично допустити можливість агрегатизації багаточисельних домішок, котрі є дисперговані в лавоподібних матеріалах, які

утворилися внаслідок запроектної аварії на четвертому блоці Чорнобильської АЕС, в результаті складної фізико-хімічної взаємодії ядерного палива з конструкційними матеріалами реактора, будівельними матеріалами та матеріалами засипок (пісок, карбід бору, мармурова крупа, цеоліт, глина, свинець, доломіт).

Спираючись на той експериментальний факт, що високотемпературний відпал ($T=550 \div 700^\circ\text{C}$) багатоконпонентного силікатного скла, активованого йонами міді і хлору, проведений протягом певного часу, приводить до утворення нано- і мікрочастин CuCl , диспергованих у матриці багатоконпонентного силікатного скла [3] і враховуючи те, що лавоподібні паливовмісні матеріали є, по суті, багатоконпонентним силікатним склом, активованим домішками Al , Fe , Mg , Na , Zr , U та їх оксидами, можна допустити, що повільне зниження температури від $T=1200 \div 1700^\circ\text{C}$ до кімнатної, могло привести до утворення цілого ряду формульних з'єднань, що містять вищезазначені домішки. При цьому не виключається також можливість кластерування оксидів вказаних елементів.

Зауважимо, що наявність високоенергетичного самоопромінення в лавоподібних матеріалах стимулює появу різного роду аніонних і катіонних вакансій, які в свою чергу сприяють процесу агрегатоутворення вищезазначених домішок та їх оксидів.

Виходячи з вищепредставленого, виглядає логічним ввести основні поняття, які описують процес утворення та властивості нано- і мікрочастин, вбудованих у діелектричну матрицю.

2. Механізм утворення нано- і мікрочастин, у діелектричній матриці

Рушійною силою утворення чужорідних агрегатних фаз у певній матриці є прямування системи "матриця+домішка" до стану з мінімальною вільною енергією. У реальних об'єктах рівноважний стан системи "матриця+домішка" досягається не завжди і тому, в більшості випадків, реалізується метастабільні утворення. Зміну вільної енергії системи "матриця+домішка" при кластероутворенні можна записати у вигляді [4]:

$$\Delta F = -\Delta F_{\text{в}} + \Delta F_{\text{п}} + \Delta F_{\text{кл}}, \quad (1)$$

де $\Delta F_{\text{в}}$ – зміна вільної енергії внаслідок переходу системи в більш вигідний енергетичний стан,

$\Delta F_{\text{п}}$ – зміна вільної енергії, зумовлена формуванням поверхні кластера,

$\Delta F_{\text{кл}}$ – зміна вільної енергії, зумовлена пружною деформацією кластера та оточуючої матриці.

Згідно теоретичної оцінки, внесок поверхні у зміну вільної енергії системи найбільш значний для кластерів малого розміру, а вплив пружної деформації зростає зі збільшенням розміру кластера. Зауважимо, що кількісні оцінки відповідних внесків ускладнені, бо для цього необхідна побудова точної моделі кластера.

Введемо деякі поняття і терміни, якими оперують при розгляді оптико-спектральних властивостей таких чужорідних агрегатних фаз (кластерів).

Для прикладу розглянемо цей процес для типічних напівпровідникових нано- і мікрокристалів.

Мікрокристали ряду напівпровідникових сполук груп A^1V^7 та A^2V^6 вирощувались в прозорій діелектричній матриці силікатного скла, у вихідний склад котрого вводились компоненти відповідної напівпровідникової фази з концентраціями порядку відсотка [5]. У процесі синтезу при температурах $1400 \div 1500^\circ\text{C}$ таке скло являє собою в'язку рідину, в котрій розчинені компоненти напівпровідникової речовини. Розчин при цьому є рівноважним, оскільки вміст напівпровідникової фази в склі є меншим за граничну розчинність при цих температурах. Оскільки розчинність спадає зі зменшенням температури, при швидкому охолодженні розплаву отримується сильно перенасичений твердий розчин напівпровідникової речовини в склоподібній матриці. При кімнатній температурі така метастабільна ситуація може зберігатись дуже довго, оскільки дифузія практично відсутня. Якщо скло знову піддати термообробці при такій температурі, щоб дифузійні довжини досягали порядку відстані між атомами розчиненої речовини, то в зразку почнеться процес дифузійного фазового розпаду перенасиченого твердого розчину; почнеться флуктуаційне утворення зародків напівпровідникової фази та їх ріст за рахунок дифузійного підводу речовини з перенасиченого розчину. Ступінь перенасичення розчину буде при цьому зменшуватись, доки не почнеться перекоонденсаційна стадія процесу фазового розпаду, коли ріст великих частинок іде за рахунок розчинення більш дрібних. Саме цей процес був детально розглянутий в теоретичній роботі [6]. Було отримано наступний вираз для середнього радіуса мікрокристалів \bar{a} в процесі дифузійного фазового розпаду пересиченого твердого розчину на стадії перекоонденсації:

$$\bar{a} = \left(\frac{4\sigma D}{9} \tau \right)^{1/3}, \quad (2)$$

де σ – параметр, що залежить від температури і враховує ступінь пересичення розчина,

D – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини,

τ – час термообробки.

В цій же роботі було показано, що на перекоонденсаційній стадії дифузійного фазового розпаду встановлюється стаціонарний, не залежний від початкових умов розподіл частинок за розмірами та отримано наступний вираз для цього розподілу:

$$\begin{aligned} P(u) &= \frac{3^4 e u^2 \exp[-1/(1-2u/3)]}{2^{5/3} (u+3)^{7/3} (1,5-u)^{11/3}} (u < 3/2), \\ P(u) &= 0 (u > 3/2), \end{aligned} \quad (3)$$

де $u = a/a_k$ (a_k – критичний радіус зародку).

3. Квантово-розмірні ефекти в нано- та мікрокристалах

3.1. Розмірне квантування квазічастинок з простим параболічним енергетичним спектром у тривимірних мікрокристалах

Гетерофазні системи (матриця + напівпровідниковий нанокристал) є дуже цікавим об'єктом для дослідження різного роду “розмірних” (в яких виявляється залежність фізичних властивостей твердого тіла від його геометричних розмірів) явищ в напівпровідниках та, зокрема, квантово-розмірного ефекту. Дійсно, напівпровідниковий мікрокристал в діелектричній матриці являє собою тривимірну потенціальному для носіїв струму, границями якої є поверхні мікрокристала. Оскільки ширина забороненої зони для матриці силікатного скла, наприклад, складає $E_g \approx 6$ eV, то глибина потенціальної ями досягає значень порядку декількох електронвольт і в першому наближенні може вважатись нескінченною. Явище розмірного квантування квазічастинок приводить до суттєвої перебудови енергетичного спектра мікрокристалів та безпосередньо проявляється в їх оптичних спектрах [3, 7].

Автори [8] розглянули, до чого приводить розмірне квантування квазічастинок, енергетичний спектр яких має просту параболічну форму, що описується ефективною масою m^* . Вони виходили з уявлення, що мікрокристали мають сферичну форми з радіусом a і що тривимірною потенціальною ямою, яка являє собою напівпровідниковий мікрокристал в скляній діелектричній матриці, має нескінченну глибину. Останнє припущення еквівалентно умові про неможливість

виходу квазічастинки за межі напівпровідника та відповідає умові перетворення хвильової функції частинки в нуль на поверхні сфери.

Рух квазічастинки в сферично симетричній ямі характеризується орбітальним моментом кількості руху l . Кожний стан є $(2l + 1)$ -кратно вироджений по проекції моменту m . В середині потенціальної ями квазічастинки здійснюють вільний рух, тому якщо кутова залежність хвильових функцій описується нормованою сферичною функцією $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, то їх радіальна частина – функціями Бесселя напівцілого аргумента $I_{l+1/2}(kr)$, де величина k пов'язана з кінетичною енергією руху $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ [9].

У випадку, коли вільний рух квазічастинок не обмежений розмірами мікрокристала, величина k та, відповідно, енергія квазічастинки можуть приймати довільне неперервне значення. Однак вимога перетворення в нуль хвильової функції на границі мікрокристала може бути виконана тільки при певних значеннях величини k :

$$I_{l+1/2}(k_{l,n}a) = 0, \quad (4)$$

де n – порядковий номер кореня функції Бесселя при даному l .

Відповідно, рівні енергії дорівнюють:

$$E_{l,n} = \hbar^2 k_{l,n}^2 / 2m^*, \quad (5)$$

тобто енергетичний спектр квазічастинок є квантованим.

Хвильові функції, що відповідають енергетичним станам (5) мають вигляд:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \frac{\sqrt{2} I_{l+1/2}(k_{l,n}r)}{a \sqrt{r} I_{l+3/2}(k_{l,n}a)}. \quad (6)$$

Величина $k_{l,n}$ визначається з умови (4):

$$k_{l,n} = \frac{\varphi_{l,n}}{a}, \quad (7)$$

де $\varphi_{l,n}$ – набір коренів функцій Бесселя, які не залежать від a

В частковому випадку $l=0$ маємо

$$\varphi_{0,n} = \pi n (n = 1, 2, \dots). \quad (8)$$

При $l \neq 0$ аналітичний вираз для $\varphi_{l,n}$ є відсутнім. Використовуючи (7), вираз для рівнів енергії $E_{l,n}$, згідно з (5) можна записати у вигляді:

$$E_{l,n} = \frac{\hbar^2}{2m^* a^2} \varphi_{l,n}^2. \quad (9)$$

Послідовність чотирьох нижніх рівнів розмірного квантування визначається наступними коренями функцій Бесселя:

$$\varphi_{0,1} \approx 3, 14; \varphi_{1,1} \approx 4, 99; \varphi_{2,1} \approx 5, 76; \varphi_{0,2} \approx 6, 28. \quad (10)$$

З (9,10) видно, що енергія нижніх рівнів розмірного квантування енергетичних станів сильно зростає зі збільшенням l . Так, мінімальна енергія, якою володіє частинка в стані з $l=0$, майже в чотири рази менша за енергію нижнього рівня розмірного квантування частинки в стані з орбітальним моментом $l=2$.

Розмірне квантування енергетичного спектра квазічастинок в тривимірних напівпровідникових мікрокристалах зумовлює особливості в спектрах поглинання і люмінесценції. В напівпровідниках, в котрих можливий прямий дозволений перехід між зоною провідності та валентною підзоною, імовірність поглинання кванта світла $\hbar\omega = E_g + E_{l,n}^e + E_{l',n'}^h$ визначається квадратом модуля інтеграла перекриття хвильових функцій електрона і дірки $\left| \int \varphi_{n,l,m}^e \varphi_{n',l',m'}^h d^3r \right|^2$. Ортогональність хвильових функцій приводить до того, що при переходах зберігаються квантові числа n, l , а число m міняє знак [8]:

$$\left| \int \varphi_{n,l,m}^e \varphi_{n',l',m'}^h d^3r \right|^2 = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'}. \quad (11)$$

В результаті спектри поглинання і люмінесценції (рис.1) формуються переходами між рівнями розмірного квантування електронів і дірок з одними і тими ж квантовими числами n і l . При зміні радіуса сфери напівпровідникового кристала ці лінії зсуваються за законом:

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \varphi_{l,n}^2, \quad (12)$$

де E_g – ширина забороненої зони монокристалічного напівпровідника, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведена маса носіїв заряду.

Край поглинання визначається переходами між першими рівнями розмірного квантування електронів і дірок і зсувається обернено пропорційно квадрату радіуса сфери в область більших енергій:

$$\hbar\omega_{01} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \quad (13)$$

3.2. Вплив кулонівської взаємодії на оптичні спектри тривимірних напівпровідникових мікрокристалів

Врахуємо кулонівську взаємодію електрона і дірки, котрі виникли при поглинанні світла, $E^2/\epsilon a$, де ϵ – статична діелектрична про-

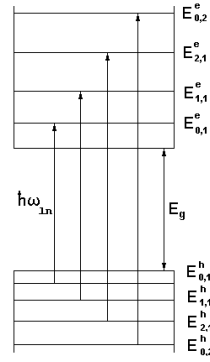


Рис. 1. Структура спектра нижніх рівнів розмірного квантування електронів та дірок. Стрілками вказані дозволені, згідно правил відбору, оптичні переходи.

никність напівпровідника. Ця взаємодія може бути врахована за теорією збурень у випадку, коли величина $E^2/\alpha a$ менша від характерної енергії розмірного квантування електронів і дірок ($\hbar^2/(m_e a^2)$ та $\hbar^2/(m_h a^2)$). Остання умова може бути подана у вигляді

$$a \ll a_h, a_e, \quad (14)$$

де $a_{e,h} = \alpha \hbar^2/(m_{e,h} e^2)$ – борівський радіус електрона і дірки, відповідно.

В другому граничному випадку, оберненому до (14),

$$a \gg a_e, a_h \quad (15)$$

відбувається розмірне квантування не електронів і дірок, а екситонів. В цьому випадку радіус екситона $r_{\text{екс}}$, котрий практично співпадає з борівським радіусом електрона a_e , набагато менший від радіуса сфери a . Найбільшою енергією є тепер енергія зв'язку екситона $E_{\text{екс}}$. Вплив поверхні на енергію зв'язку виявляється експоненційно слабким [8], і можна вважати, що зсув екситонних ліній зі зміною радіуса кулі відбувається через розмірне квантування руху екситона як цілого

Відповідно, енергія екситона (5) має вигляд:

$$E_{l,n} = \frac{\hbar^2 k_{l,n}^2}{2M} - E_{\text{екс}}, \quad (16)$$

де $M = m_e + m_h$ – трансляційна маса екситона.

Найважливішою особливістю цього випадку є те, що зсув екситонного рівня зі зміною радіуса кулі напівпровідникового мікрористала визначається повною трансляційною масою екситона.

Автори [8] також розглядають випадок напівпровідникового мікрористала, для котрого маса електрона набагато менша маси дірки ($m_e \ll m_h$). При цьому існує область розмірів a , де виконується умова:

$$a_h \ll a \ll a_e, \quad (17)$$

тоді енергія руху електрона в ямі (порядку $\hbar^2/(m_e a^2)$) набагато більша, ніж енергія кулонівської взаємодії електрона і дірки. З другого боку, характерна енергія цієї взаємодії $E^2/\alpha a$ набагато більша від енергії квантування важкої дірки ($\hbar^2/(m_h a^2)$). Тому рух дірки буде, в першу чергу, визначатись потенціалом, котрий діє на неї з боку електрона, а сам цей потенціал усереднюється за швидкостями руху електрона (адиабатичне наближення). Відстань між еквідистантними рівнями дірки, що визначається енергією $\hbar\omega_h$, через умову $a_h \ll a$ більша від характерної енергії між рівнями розмірного квантування дірки $\hbar^2/(m_h a^2)$.

На відміну від випадку сильного розмірного квантування (14), коли можна знехтувати кулонівською взаємодією, правила відбору в цьому випадку визначаються інтегралом перекриття хвильових функцій електронів і дірок $\int \psi_{n,l,m} \chi_{n',l',m'}^* d^3r$ і дозволяють переходи з кожного діркового рівня потенційної ями. Це повинно приводити до появи еквідистантної структури в лінії поглинання, пов'язаної з переходами на нижній рівень розмірного квантування.

3.3. Зв'язок кінетики загасання люмінесценції екситонів з розмірами мікрористалів

Ідеальний екситонний стан у напівпровідниковому кристалі описується як когерентна суперпозиція всіх найнижчих електронних збуджених станів в окремих елементарних комірках, що містяться в кристалі (взаємодія з фононом ефективна лише в дуже обмеженій області значень хвильового вектора). Тому швидкість загасання випромінювання, а з нею сила переходу для когерентного екситонного стану повинна бути пропорційною до кількості елементарних комірок. Її гігантське наростання триває, доки когерентна довжина екситона не перевищить половини довжини хвилі λ для оптичного переходу. Явище такого швидкого загасання екситонного випромінювання, коли лише один атом знаходиться в збудженому стані, і його енергія

збудження може когерентно переноситися до оточуючих атомів, називають “екситонною надвипромінюваністю”. Така ситуація досить добре реалізується в малих кристалічних частинках, де когерентна довжина екситона обмежується розмірами нано- чи мікрокристала.

Результуюча надвипромінювальна швидкість екситонного загасання τ_r^{-1} , згідно [10], представляється як:

$$\tau_r^{-1} = 64 \left(\frac{a}{a_B} \right)^3 \gamma_c, \quad \gamma_c = \frac{4 |\mu_{cv}|^2}{3 \hbar \lambda^3}, \quad (18)$$

де a – радіус мікрокристала, прийнятого сферичним,

μ_{cv} – матричний елемент для міжзонного дипольного переходу,

γ_c – швидкість атомоподібного спонтанного випромінювання.

Дійсно, в роботі [11] було показано, що час загасання екситонної люмінесценції обернено пропорційний об’єму мікрокристалів CuCl, диспергованих в матриці NaCl.

3.4. Спектрально-люмінесцентні характеристики нано- і мікрокристалів різного типу

В результаті експериментальних досліджень нано- і мікрокристалів типу CuCl, CdS, Cd_{1-x}Se_x, PbI₂ приведених в роботах [12–17] було зареєстровано чітко виражені високоенергетичні зсуви та суттєве розширення спектрів поглинання, збудження та випромінювання, коли принаймні один вимір агрегатів є меншим, ніж $10r_{\text{екс}}$. Ця груба межа розміру агрегатів в сучасних роботах модифікується з урахуванням кулонівської та обмінної взаємодії між електронами і дірками в конкретних матеріалах.

В роботі [12] встановлено, що властивості кластерів з радіусом $r=0,2 \div 0,5$ нм і кількістю атомів $N \leq 10^2$ є проміжними між властивостями окремих атомів і об’ємного твердого тіла. Для інтервалів $0,5 \text{ нм} \leq r \leq a_B$ та $10^2 \leq N \leq 10^4$ відстань між атомами та їх пакування в кластері вже відповідають таким параметрам об’ємного матеріалу, тобто такі кластери можна розглядати в якості кристалів малого розміру. Для знаходження їх енергетичного спектру необхідно розв’язувати задачу про рух носія заряду в полі періодичного потенціалу ґратки мікрокристала з урахуванням розмірного квантування. При $r \geq r_{\text{екс}}$ та $N \geq 10^4$ енергетичний спектр мікрокристалів тотожний спектру об’ємного матеріалу [13]. Автор роботи [18] вважає, що внаслідок дисперсії розмірів нанокристалів набір вузьких ліній в спектрі поглинання окремих мікрокристалів “малих” розмірів

з $r_i < r_{\text{екс}}$ перетворюються в широкі смуги поглинання, сума яких утворює певну структуру спектра.

Найбільш детально вивченими напівпровідниковими мікрокристалами є квантові точки CuCl в матриці NaCl [14] або в скляних матрицях [7] та CdS або CdSe [3, 7, 19] в різного типу скляних або органічних матрицях. Розглянемо ці випадки.

В кристалах CuCl енергія зв’язку екситона складає 0,2 еВ, а його радіус – 7 Å. Оскільки мінімальний радіус мікрокристалів, які вдається виростити, складає 15 Å, то в мікрокристалах CuCl завжди виконується умова $a > r_{\text{екс}}$, тому цей матеріал є зручним об’єктом для дослідження розмірного квантування енергетичного спектру екситонів.

Авторами [7] виявлений сильний (до 0,1 еВ) короткохвильовий зсув ліній екситонного поглинання при зменшенні розмірів мікрокристалів CuCl, диспергованих в прозорій діелектричній матриці – багатокомпонентному силікатному склі, котрий зумовлений квантово-розмірним ефектом.

На рис. 2 наведені виміряні при 4,2 К спектри люмінесценції чотирьох зразків, що містять мікрокристали CuCl з різним значенням середнього радіуса [20]. Смуга випромінювання вільних екситонів значно зсувається в короткохвильовий бік і розширюється завдяки ефекту розмірного квантування екситонів [7].

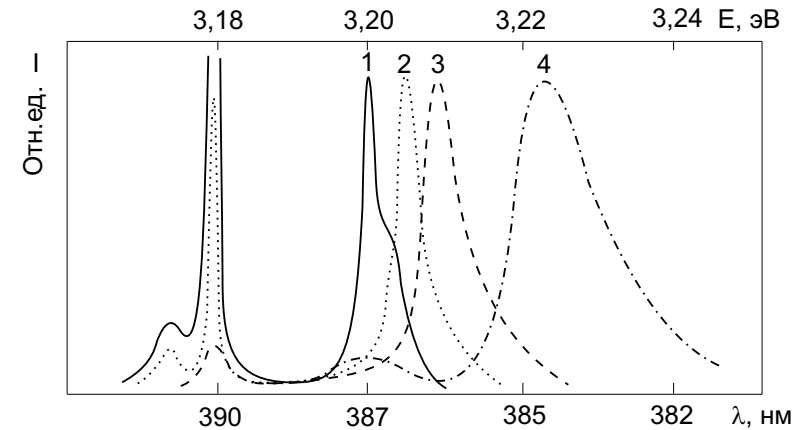


Рис. 2. Спектри люмінесценції зразків, що містять мікрокристали CuCl різних радіусів, середнє значення яких становить: 1 – 140 Å, 2 – 56 Å, 3 – 45 Å, 4 – 22 Å, $\lambda_{36}=356,5$ нм. $T=4,2$ К [20].

При певних умовах термообробки кристалів KCl і NaCl з великим вмістом домішки міді автори [14] виявили появу мікрокристалів CuCl. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів було встановлено, що на відміну від мікрокристалів, вирощених в склі, ці мікрокристали мали плоску форму. Автори [21] показали за допомогою оптико-люмінесцентних досліджень, що в сильно легованих міддю монокристалах NaCl, KBr та KI утворюються мікрокристали (розміром декілька нм) відповідно, – CuCl, CuBr та CuI. Ними була виявлена тонка структура екситонних спектрів, котра задовільно описувалась з врахуванням просторового квантування трансляційного руху. На основі експериментальних результатів автори визначили параметри структури екситонних зон.

Інший граничний випадок, коли радіус мікрокристала менший, ніж радіус екситона в досліджуваному матеріалі, легко реалізується в мікрокристалах CdS, де радіус екситона складає $\sim 30 \text{ \AA}$ [12, 19].

При вивченні еволюції спектрів поглинання при переході від об'ємних кристалів CdSe до квазінульвимірних мікрокристалів $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ виявлено, що енергетичний спектр напівпровідникових мікрокристалів з середнім радіусом $\bar{r} \geq 10 \text{ нм}$ описується стандартними рівняннями для об'ємних кристалів. Помітні зміни починаються при $\bar{r} \approx 7,6 \text{ нм}$ і виявляються в деформації краю, що приводить до короткохвильового зсуву границі поглинання, а при $\bar{r} < r_{\text{екс}}$ в спектрі з'являються осциляції, котрі обумовлені розмірним квантуванням руху носіїв заряду [22].

Ще одним цікавим випадком наноструктур є наногетеросистеми HgS(CdS), CdS(HgS)CdS, розчинені у воді [23]. Варіація формульним складом гетероструктури дозволяє змодельовати “закриті” і “відкриті” наноструктури. “Закритими системами” вважаються системи “діалектрик+наночастинка”, у яких зовнішнє середовище є найвищим потенціальним бар'єром. У таких структурах стани з енергією квазічастинок, меншою, ніж потенціал зовнішнього середовища, завжди стаціонарні. “Відкриті” наногетеросистеми – такі системи “діалектрик+наногетероструктура”, в яких зовнішнє середовище створює для квазічастинок потенціальний бар'єр меншої висоти, ніж хоча б один із шарів цієї системи. Час життя електронних станів в таких системах є вже залежним від ймовірності тунелювання крізь бар'єр, утворений потенціалами складових гетеронаноструктури. Такі стани називаються квазістаціонарними або резонансними. Особливістю “відкритих” наногетероструктур є те, що часи життя квазічастинок у резонансних станах піддаються керуванню, що є важливим для їх практичного використання [23, 24].

Дослідження спектрально-кінетичних характеристик нанокристалів AgCl, диспергованих в матриці KCl з використанням атомно-силової мікроскопії, дозволили встановити, що осі елементарної ґратки нанокристалів формуються в матриці паралельно до осей елементарної ґратки матриці KCl [25, 26]

Всі випадки утворення наноструктур, описані вище, представляють собою процес утворення наноструктур такого формульного складу, який співпадає із хімічною формулою активатора. Нижче продемонстрована можливість утворення свинцевовмісних нанокристалів, хімічна формула яких є відмінною від формульного складу активатора.

Зокрема, в даній роботі представлені результати дослідження свинцевовмісних агрегатів, які утворюються в діелектричних матрицях зі структурою типу CsCl.

4. Спектрально-люмінесцентні і люмінесцентно-кінетичні характеристики свинцевовмісних нанокристалів, диспергованих в кристалі CsCl-Pb, при фото-, рентгенівському та високоенергетичному збудженні

Відомо, що двовалентні йони Pb^{2+} схильні до спонтанного агрегування в кристалічних матрицях лужно-галогідних кристалів навіть при кімнатній температурі [27, 28]. Однак більшість таких досліджень проведені для гранецентрованих кубічних ґраток. Для кристала KCl-Pb, наприклад, було показано, що тривалий прогрів при $T=120 \div 130^\circ\text{C}$ приводить до значного послаблення або навіть до повного зникнення смуг люмінесценції, характерних для випромінювальної релаксації одиничних центрів ($\text{Pb}^{2+}-v_c^-$), замість котрих в спектрі люмінесценції появляються смуги, що приписуються так званим фазам Сузукі [29] або складним Pb^{2+} -центрам в кристалах CsCl-Pb [30, 31].

Точна ідентифікація свинцевовмісних агрегатів, диспергованих в матриці CsCl є неможливою без детальної інформації про люмінесцентні властивості одиничних Pb^{2+} -центрів кристала CsCl-Pb. Такі дослідження проведені в роботі [32]. Автори цієї роботи спостерігали чотири смуги люмінесценції, зв'язані з іонами свинцю. В табл. 1 зведено інформацію про смуги збудження та люмінесценції, а також їх часи загасання при 4,2 К кристалів CsCl-Pb. На основі спектральних та кінетичних характеристик люмінесценції кристала CsCl-Pb в

інтервалі 1,8–300 К автори цієї роботи розраховували параметри відповідних релаксованих збуджених станів (РЗС). Вони показали, що модель, запропонована ними для РЗС центра люмінесценції в кристалі CsI-Tl справедлива і для CsCl-Pb [33, 34]. Дві ультрафіолетові смуги випромінювання (при $E_{\max}=4,0 \div 3,9$ еВ та 3,55 еВ), що збуджуються переважно в А-смугі поглинання ($Pb^{2+} - v_c^-$) центрів (4,65 еВ) автори віднесли до електронних переходів з Ян-Теллерівських (ЯТ) мінімумів двох типів триплетного РЗС йона Pb^{2+} . Смуга з найбільшою енергією розщеплюється на дві компоненти, завдяки присутності катіонної вакансії v_c^- біля Pb^{2+} . Дві смуги у видимій області спектра (з $E_{\max}=2,6$ еВ та 1,97 еВ) пов'язуються з двома різними поцентровими конфігураціями екситонів, що локалізовані біля йонів Pb^{2+} .

Табл. 1. Люмінесцентно-кінетичні характеристики кристалів CsCl-Pb при 4,2 К

Смуга люмінесценції, еВ	Смуга зб, еВ	Півширина, еВ	Стоксівський зсув, еВ	τ_s , мс	τ_f , нс	τ_o , нс
~ 4,0	4,67	~ 0,3	0,67	0,8-1,0	10	
3,91	4,67	0,28	0,76	1,2-1,5 (6-10)	25	
3,55	4,63	0,23	1,08	1,85	4,2	
~ 2,6	4,12		~ 1,5	1,7		8
1,97	4,12	0,50	2,15	1,24		9

Як правило, для забезпечення існування одиничних центрів $Pb^{2+} - v_c^-$ в кристалах CsCl-Pb (як і в інших лужно-галоїдних кристалах (ЛГК), активованих свинцем) застосовується процедура термічного загартування кристалів. Типічний спектр люмінесценції гартованого кристала CsCl-Pb ($C_{Pb}=1$ мол. %) і спектр збудження смуг люмінесценції приведений на рис.3.

Після довготривалого (10÷100 год.) високотемпературного ($T = 150 \div 250$ °C) прогріву в спектрі люмінесценції цього ж кристала появляється інтенсивна смуга люмінесценції з $\lambda_{max}=410$ нм (рис.4).

Більш зрозумілим стає спектр люмінесценції кристала CsCl-Pb при $T=10$ К і при збудженні кристала CsCl-Pb в різних спектральних ділянках матриці CsCl.

Спектр фотолюмінесценції кристала CsCl-Pb після вказаної термообробки, збудженої в області прозорості матриці CsCl ($\lambda_{зб} = 242$ нм) ($T=10$ К), представлений на рис.5 (крива 1) [35]. Вузька

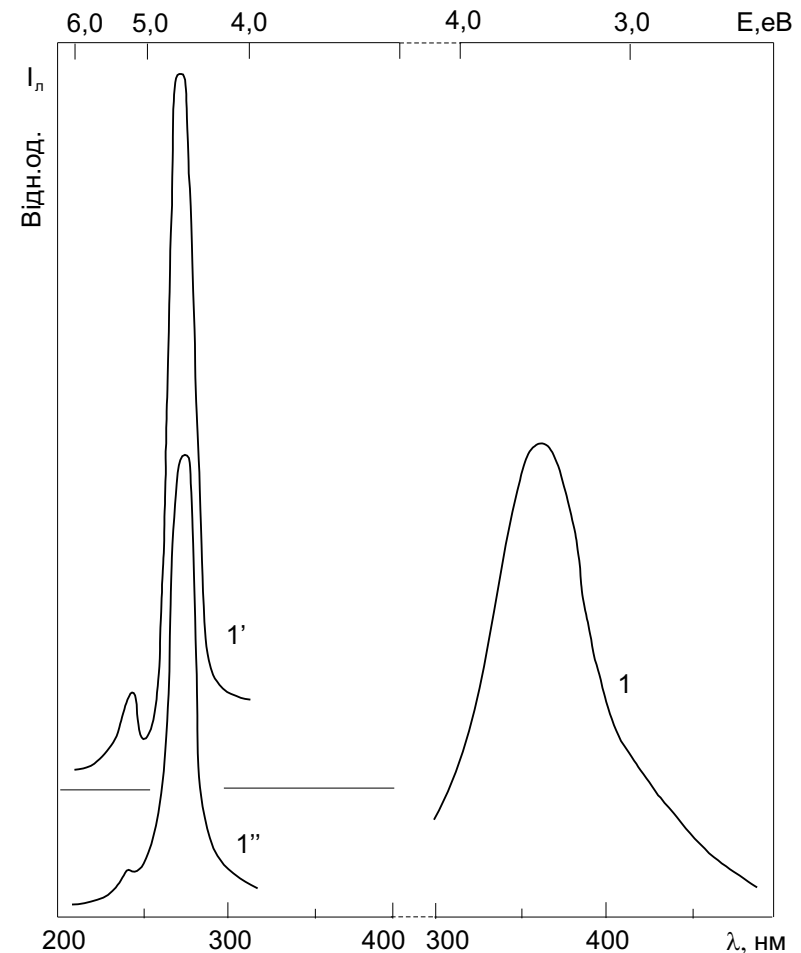


Рис. 3. Спектри люмінесценції (1) гартованого кристала CsCl-Pb та спектр збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{max}=317$ нм (1') та смуги люмінесценції з $\lambda_{max}=360$ нм (1''). $T=77$ К

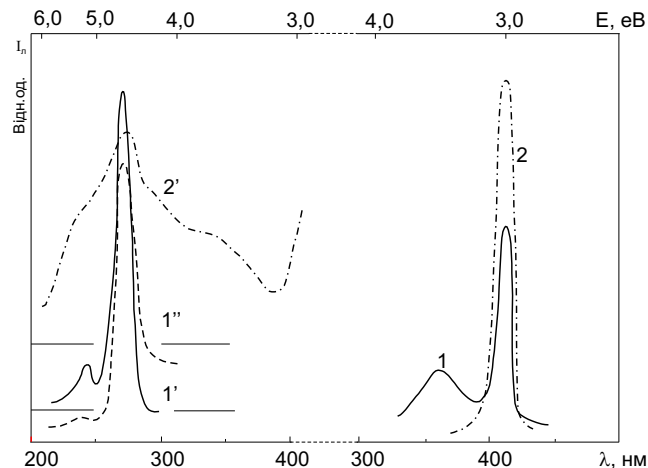


Рис. 4. Спектри люмінесценції (1, 2) відпаленого кристала CsCl-Pb (пояснення в тексті) та спектри збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=317$ нм (1'), 360(1'') та $\lambda_{\max}=410$ нм(2'') нм. $T=77$ К.

смуга з напівшириною $\Delta H=0,03$ eV і максимумом випромінювання $\lambda_{\max}=416$ нм близька за своїм спектральним положенням і півшириною ΔH до смуги випромінювання вільного екситона монокристалу CsPbCl₃ ($\lambda_{\max}=419,6$ нм; $\Delta H=0,025$ eV) (крива 2), спектральне положення котрої не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла [35,36]. Подібність вищезгаданих спектральних характеристик свідчить про те, що вказана температурна обробка зумовлює утворення нанокристалів CsPbCl₃, диспергованих в матриці CsCl.

Високоенергетичний зсув смуги випромінювання вільного екситона нанокристалів CsPbCl₃, диспергованих у матриці CsCl (на ~ 26 меВ), відносно спектрального положення смуги випромінювання вільного екситона монокристалу CsPbCl₃, очевидно, зумовлений впливом квантово-розмірного ефекту. Незалежні дослідження [1] показали, що у випадку нанокристалів CsPbCl₃, які утворюються в матриці CsCl в результаті термічної обробки, реалізується режим сильного квантування. У припущенні утворення нанокристалів сферичної форми, їх радіус R_{QD} може бути визначений із співвідношення між величиною високоенергетичного зсуву ΔE та радіусом

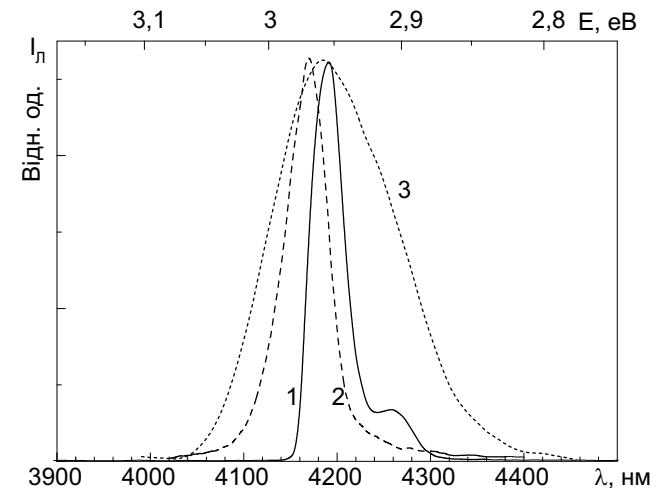


Рис. 5. Спектри люмінесценції кристала CsCl-0,5 мол.% Pb (крива 1) і монокристалу CsPbCl₃ (крива 2) при $\lambda_{36}=242$ нм. $T=10$ К.

нанокристалу

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{QD}}, \quad (19)$$

де μ – приведена маса екситона в монокристалі. Згідно [38,39] приведена маса екситона в монокристалі CsPbCl₃ $\mu=0,65m_0$, де m_0 – маса вільного електрона. Звідси середній розмір нанокристалів CsPbCl₃, диспергованих в матриці CsCl, становить близько 4,7 нм. Збільшення півширини ΔH смуги люмінесценції нанокристалів пояснюється наявністю нанокристалів CsPbCl₃ різного розміру, котрі дисперговані в матриці CsCl [40].

Спектри люмінесценції монокристалів CsPbCl₃, зареєстровані з різними часовими вікнами, представлені на рис.6а. При збільшенні часового вікна реєстрації з $\Delta t=5$ нс (крива 1) до $\Delta t=50$ нс та зсуву часового вікна реєстрації відносно збуджуючого імпульсу на $\delta t=100$ нс (крива 2) смуга люмінесценції зсувається в довгохвильовий бік відносно смуги випромінювання вільного екситона. Аналогічні спектри з часовими вікнами $\Delta t=5$ нс і $\Delta t=50$ нс та часовою затримкою $\delta t=100$ нс зареєстровані і для нанокристалів CsPbCl₃, диспергованих у матриці CsCl (рис.6б) [35].

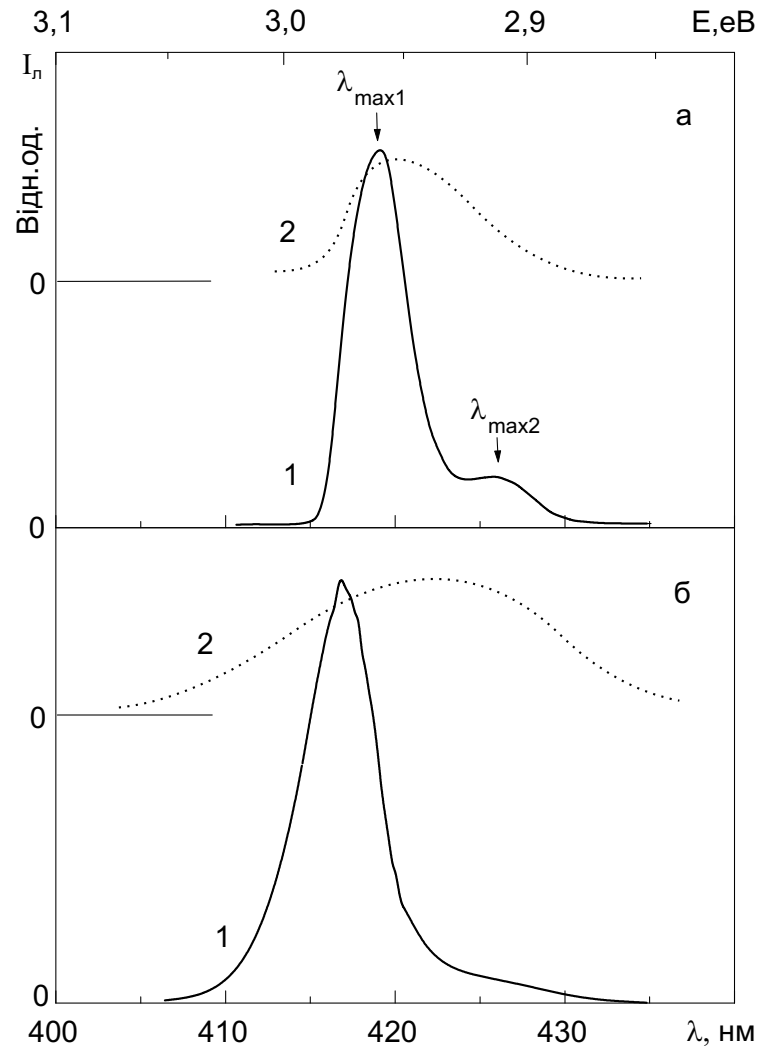


Рис. 6. Швидка (крива 1) і повільна (крива 2) компоненти спектрів люмінесценції монокристала CsPbCl_3 (а) і нанокристалів CsPbCl_3 , диспергованих в матриці CsCl (б) при $\lambda_{36}=242$ нм. $T=10$ К.

Люмінесцентно-кінетичні дослідження структури спектра люмінесценції монокристала CsPbCl_3 показали, що основний час загасання τ_{f1} зростає з 0,37 до 1,1 нс в діапазоні вимірних довжин хвиль випромінювання вільного екситона (417÷421 нм) [37]. Наведені часові характеристики вказують на те, що короткохвильовий максимум спектра люмінесценції монокристала CsPbCl_3 з $\lambda_{\text{max}1}=419,6$ нм, дійсно, може бути приписаний випромінюванню вільного катіонного екситона, а довгохвильовий з $\lambda_{\text{max}2}=426$ нм – випромінюванню локалізованого (зв'язаного) екситона. Ідентичні спектри збудження смуг люмінесценції монокристала CsPbCl_3 з $\lambda_{\text{max}1}=419,6$ і $\lambda_{\text{max}2}=426$ нм, отримані в роботі [35], підтверджують припущення про причетність катіонного Pb^{2+} екситона до природи вільного і локалізованого екситона досліджуваного кристала. Оскільки для монокристала CsPbCl_3 інтенсивність люмінесценції довгохвильового максимуму $\lambda_{\text{max}2}=426$ нм змінюється від кристала до кристала, можна зробити припущення, що природа останнього може бути зумовлена випромінюванням локалізованого екситона. Центр люмінесценції такого екситона може бути представлений як кластер $[\text{PbCl}_6]^{4-}$, поблизу якого розміщений дефект структурної або домішкової природи.

При збудженні кристала CsCl-Pb в області екситонного або власного поглинання матриці CsCl ($E_{\text{екс}}=7,85$ еВ при $T=10$ К [41]) спектр люмінесценції містить, крім вищезгаданої смуги свічення нанокристалів CsPbCl_3 , широку смугу свічення з $\lambda_{\text{max}}=315$ нм (рис.7, криві 1, 2). Згідно результатів дослідження [32], ця смуга інтерпретується як випромінювальні переходи з Ян-Теллерівських мінімумів релаксованого збудженого стану одиничного випромінювального центру $\text{Pb}^{2+}-v_c^-$ – в рівноважний стан в кристалі CsCl-Pb .

Кінетичні характеристики люмінесценції моно- і нанокристалів CsPbCl_3 суттєво відрізняються: для монокристалів характерна тільки швидка компонента люмінесценції з $\lambda_{\text{max}}=419,6$ нм, а вузькосмугова люмінесценція з $\lambda_{\text{max}}=416$ нм нанокристала характеризується як швидкою, так і повільною компонентами люмінесценції.

Поява повільної компоненти смуги люмінесценції нанокристалів може бути пояснена, враховуючи структуру спектрів збудження люмінесценції моно- і нанокристалів CsPbCl_3 (рис.8).

Спектральне співпадіння максимумів смуги збудження швидкої компоненти смуги люмінесценції нанокристалів, вказаних стрілками (крива 1), з відповідними мінімумами спектра збудження смуги люмінесценції вільного екситона монокристала CsPbCl_3 (крива 5) вказує на те, що спектр збудження смуги власного випромінювання нанокристалів CsPbCl_3 не спотворюється поглинанням їхньої поверхні,

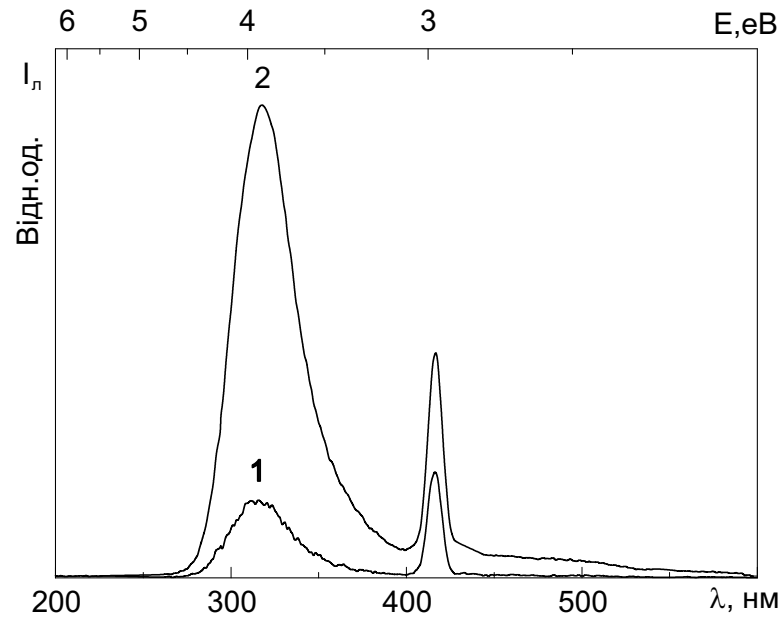


Рис. 7. Швидка (крива 1) та повільна (крива 2) компоненти спектра люмінесценції кристала CsCl-0,5 мол. % Pb при $\lambda_{зб}=170$ нм. $T=10$ К.

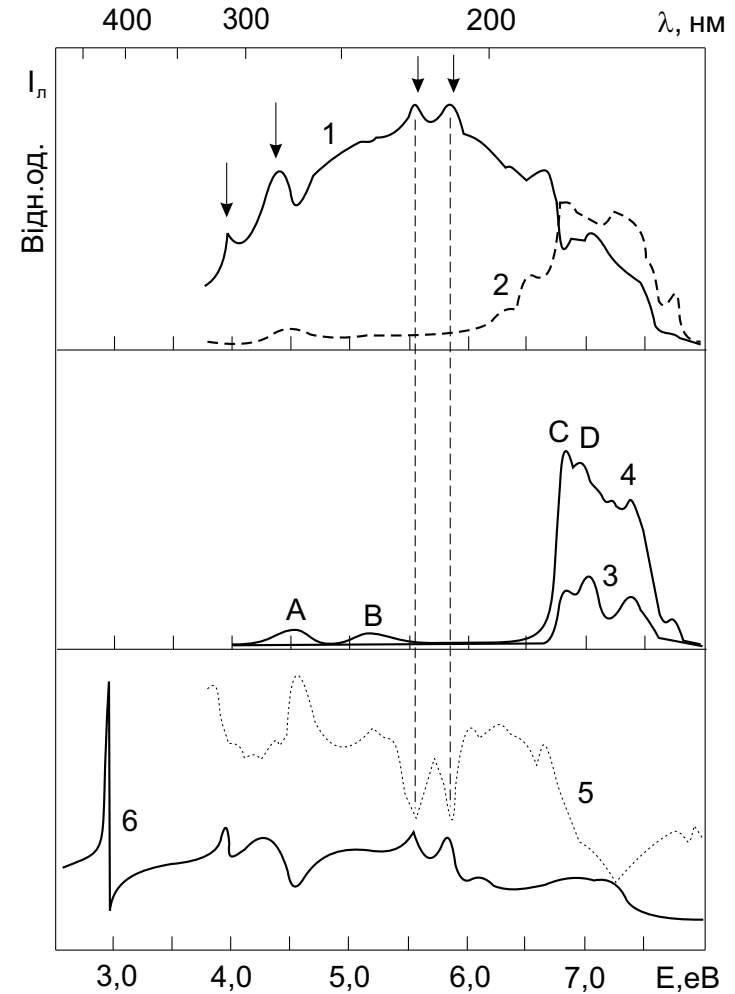


Рис. 8. Спектри збудження швидкої (крива 1), повільної (крива 2) компонент смуги люмінесценції кристала CsCl-Pb з $\lambda_{\max}=416$ нм; швидкої (крива 3), повільної (крива 4) компонент смуги люмінесценції одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з $\lambda_{\max}=315$ нм кристала CsCl-Pb; смуги люмінесценції вільних екситонів з $\lambda_{\max}=419,6$ нм (крива 5) та спектр відбивання (крива 6) монокристала CsPbCl₃. $T=10$ К.

як це має місце в монокристалі. Цей факт також є підтвердженням малого розміру нанокристалів CsPbCl_3 .

Подібність спектрів збудження повільної компоненти люмінесценції нанокристала та смуги люмінесценції одиничних центрів $\text{Pb}^{2+}-\text{v}_c^-$, диспергованих в матриці CsCl в спектральному діапазоні $6,8 \text{ eV} \leq E_{\text{зб}} \leq 7,8 \text{ eV}$ (рис.8, криві 2, 3 і 4) вказує на причетність одиничних свинцевих центрів до появи повільної компоненти люмінесценції нанокристала.

Різде зменшення ефективності збудження швидкої компоненти смуги люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 з $\lambda_{\text{max}}=416 \text{ nm}$ квантами з енергією $E_{\text{зб}} > 6,8 \text{ eV}$ (рис.8, крива 1) може бути пояснене більш ефективним збудженням у цьому енергетичному діапазоні світіння одиничних центрів $\text{Pb}^{2+}-\text{v}_c^-$ у кристалі CsCl-Pb (рис.8, криві 3 і 4).

При збудженні кристала CsCl-Pb в області зона-зонних переходів матриці CsCl ($8 \text{ eV} < E_{\text{зб}} < 14 \text{ eV}$), пряме оптичне збудження нанокристалів CsPbCl_3 та безпосередня рекомбінація з електрон-дірковими парами матриці практично відсутні (рис.9, криві 1, 2). Незначна інтенсивність збудження повільної компоненти люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 в спектральному діапазоні $E_{\text{зб}} > 7,8 \text{ eV}$ обумовлена, очевидно, тим, що у виділений спектральний інтервал в районі 416 nm частково попадає власне випромінювання автолокалізованих екситонів (АЛЕ) матриці CsCl з $\lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}$ [41], котре збуджується в області екситонного і зона-зонного поглинання матриці CsCl .

Збудження кристала CsCl-Pb квантами з енергією більше 14 eV приводить до ефективного збудження остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) матриці CsCl , яка перепоглинається нанокристалом CsPbCl_3 внаслідок спектрального співпадіння спектрів збудження люмінесценції нанокристала CsPbCl_3 і ОВЛ матриці CsCl (рис.9, криві 1 і 3).

Пряме збудження нанокристалів CsPbCl_3 високоенергетичними електрон-дірковими парами, що утворилися в результаті поглинання квантів збуджуючої радіації з $E_{\text{зб}} > 14 \text{ eV}$ в матриці CsCl є малоефективним. Про це свідчить відмінність характеру збудження нанокристалів CsPbCl_3 (рис.9, криві 1 і 4).

Для вилучення повільної компоненти із спектра збудження нанокристалів досліджувалась залежність відношення інтенсивностей швидкої та повільної компонент люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 як функція енергії збуджуючої радіації при $E_{\text{зб}} > 12 \text{ eV}$ (рис.10, криві 1-3). Дана крива якісно подібна до такої, яка характерна для спектра збудження ОВЛ матриці CsCl (рис.10, крива 4). Таким чином, перепоглинання світіння ОВЛ матриці CsCl нанокриста-

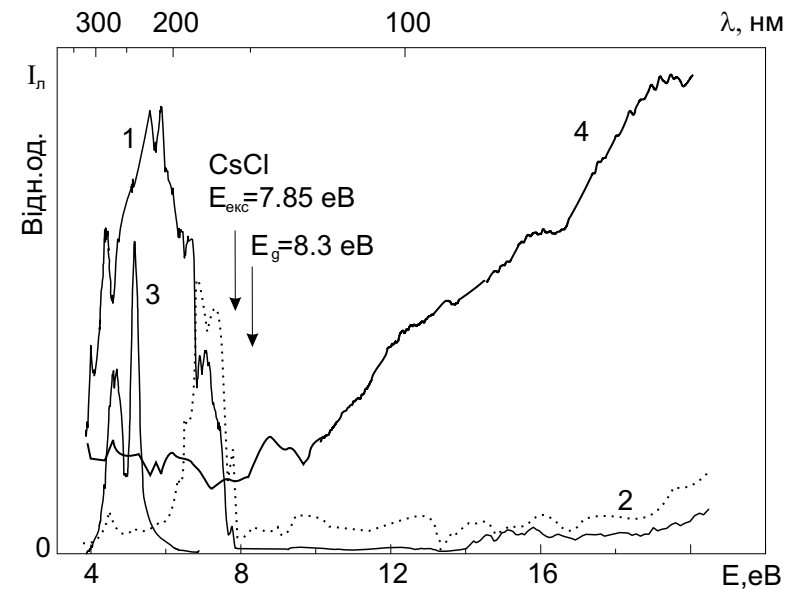


Рис. 9. Спектри збудження швидкої (крива 1) та повільної (крива 2) компонент смуги люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , диспергованих у матриці CsCl та монокристала CsPbCl_3 (крива 4). Спектр ОВЛ матриці CsCl (крива 3). Стрілками вказано спектральне положення довгохвильової смуги екситонного поглинання та початку зона-зонних переходів матриці CsCl при цій же температурі. $T=10 \text{ K}$.

лами CsPbCl_3 домінує при збудженні нанокристалів CsPbCl_3 в енергетичному діапазоні $E_{зб} > 14$ еВ. Наявність цього каналу у збудженні нанокристалів CsPbCl_3 також пояснює присутність швидкої компоненти смуги рентгенолюмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , диспергованих в матриці CsCl [42].

Висновки щодо механізму збудження свічення нанокристалів CsPbCl_3 підтверджуються даними кінетики загасання люмінесценції нанокристалів. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , збудженої в області прозорості матриці CsCl ($E_{зб} = 3,5 \div 6,0$ еВ), та монокристала CsPbCl_3 , збудженого в цій же спектральній області представлені на рис.11 (криві 1, 2). Двоекспоненційна апроксимація кривих загасання нано- і монокристала CsPbCl_3 описується експонентами з часами загасання відповідно $\tau_{f1} = 0,15$ нс, $\tau_{f2} = 12,1$ нс і $\tau_{f1} = 0,48$ нс, $\tau_{f2} = 7,0$ нс. Скорочення часу загасання τ_{f1} люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 в порівнянні з часом, характерним для монокристала CsPbCl_3 може бути пояснене проявом квантово-розмірного ефекту. Кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , збудженої в енергетичному діапазоні $6,0 \div 7,8$ еВ, відтворює криву кінетики загасання смуги випромінювання одиничних центрів $\text{Pb}^{2+} - v_c^-$ в матриці CsCl з $\lambda_{\text{max}} = 315$ нм (рис.11, криві 3, 4). В цьому випадку криві загасання люмінесценції нанокристалів описуються часами загасання $\tau_{f1} = 2,6$ нс, $\tau_{f2} = 25$ нс; для одиничних центрів $\text{Pb}^{2+} - v_c^-$ - $\tau_f = 2,4$ нс, $\tau_{f2} = 27$ нс. В обох випадках присутня повільна компонента τ_s , тривалість якої значно перевищує часові можливості методики, що використана для реєстрації повільної компоненти загасання люмінесценції. Існування швидкої і повільної компонент в спектрі фотолюмінесценції кристала CsCl-Pb для смуги з $\lambda_{\text{max}} = 315$ нм, очевидно зумовлене наявністю випромінювального і метастабільного підрівнів релаксованого стану йона Pb^{2+} . З огляду на співпадіння кривих кінетики загасання нанокристалів і одиничних центрів, можна очікувати, що тривалість повільної компоненти в кінетиці загасання люмінесценції нанокристалів знаходиться в мілісекундному часовому діапазоні, як це має місце і для одиничних центрів $\text{Pb}^{2+} - v_c^-$ [32].

Співпадіння часових параметрів люмінесценції нанокристалів та одиничних центрів вказує на відсутність мультипольних механізмів передачі енергії від центрів $\text{Pb}^{2+} - v_c^-$ до нанокристалів CsPbCl_3 . Отже, наявність швидкої і повільної компонент загасання люмінесценції нанокристалів підтверджує факт перепоглинання випромінювання одиничних центрів $\text{Pb}^{2+} - v_c^-$ у кристалі CsCl-Pb нанокристаллами CsPbCl_3 [43].

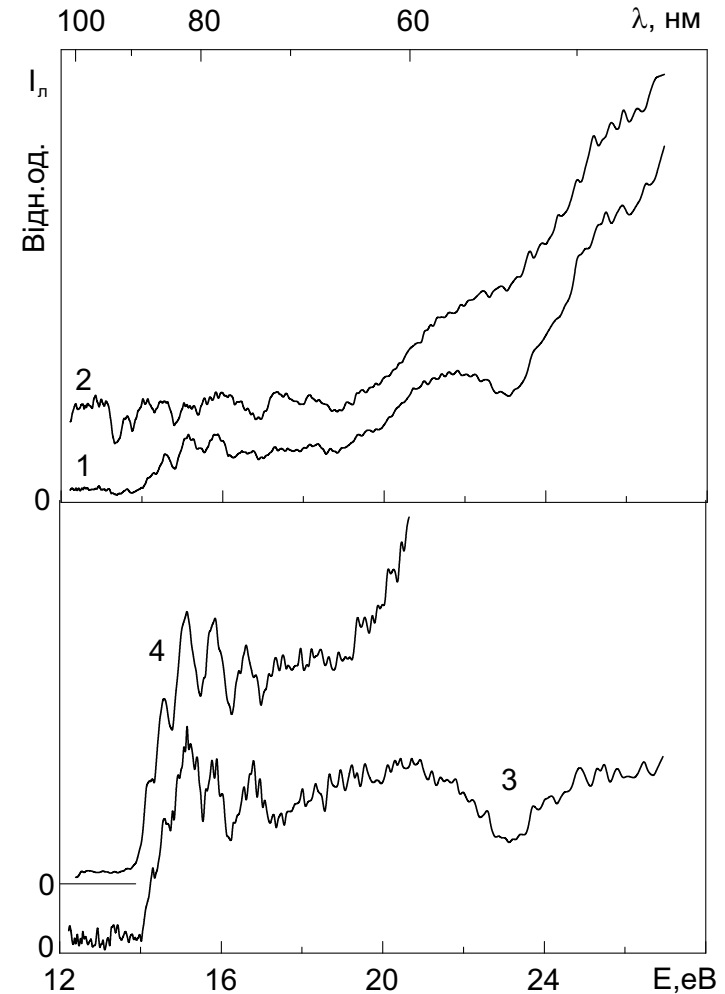


Рис. 10. Спектр збудження швидкої (крива 1), повільної (крива 2) компонент смуги люмінесценції кристала CsCl-Pb з $\lambda_{\text{max}} = 416$ нм та (б) співвідношення $I_{\text{шв}}/I_{\text{пов}}$ (крива 3) цієї смуги в енергетичному діапазоні $E_{зб} > 12$ еВ. Спектр збудження ОВЛ матриці CsCl з $\lambda_{\text{max}} = 240$ нм (крива 4). $T = 10$ К.

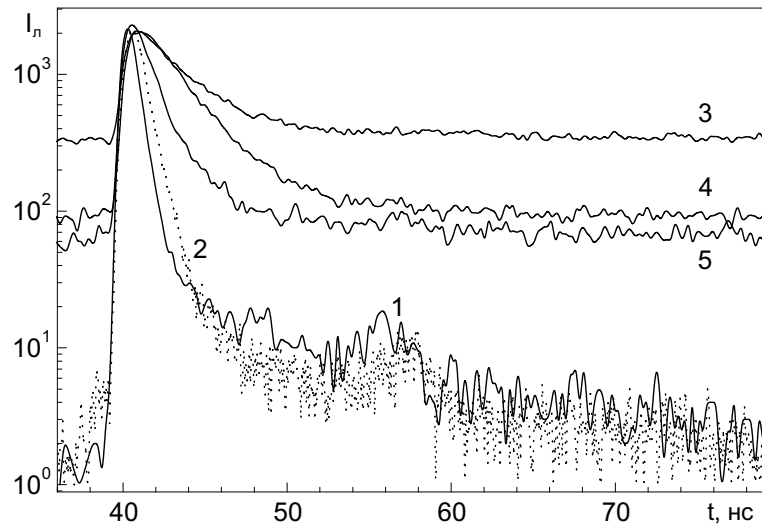


Рис. 11. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , диспергованих в матриці CsCl , збуджених в спектральному діапазоні $E_{36}=3,5\div 6,0$ еВ (крива 1), $E_{36}=6,0\div 7,8$ еВ (крива 3), $E_{36}>14$ еВ (крива 5). Крива кінетики загасання одиничних центрів $\text{Pb}^{2+}-\text{v}_c^-$ в матриці CsCl з $\lambda_{\text{max}}=315$ нм (крива 4), збудженої в спектральній області $E_{36}=6,0\div 7,8$ еВ. Крива кінетики загасання монокристала CsPbCl_3 , збудженого в спектральному діапазоні $E_{36}=3,5\div 6,0$ еВ (крива 2). $T=10$ К.

При збудженні кристала CsCl-Pb квантами з енергією $E_{36}>14$ еВ, крива кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 описується переважно двоекспоненційним наближенням з часами загасання $\tau_{f1}=1,5$ нс і $\tau_{f2}=18,6$ нс (рис.11, крива 5). Це є наслідком того, що при $E_{36}>14$ еВ виникає ОВЛ матриці CsCl з часом загасання $\tau \approx 1,5$ нс, що ефективно перепоглинається нанокристалом CsPbCl_3 , як це було показано вище.

Таким чином, кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 з часом $\tau_f=0,15$ нс спостерігається тільки при прямому оптичному збудженні в області прозорості матриці CsCl . Наявність компоненти загасання з часом $\tau_f=1,3$ нс є результатом перепоглинання ОВЛ матриці, що збуджується при $E_{36}>14$ еВ. Перекривання спектра збудження вказаних нанокристалів зі спектрами збудження люмінесценції одиничних центрів $\text{Pb}^{2+}-\text{v}_c^-$ кристала CsCl-Pb приводить до виникнення повільної компоненти в кінетиці загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl_3 , з часовими константами $\tau_{f1}=2,6$ нс, $\tau_{f2}=25$ нс і $\tau_s \approx 1$ мс.

В роботах [42, 44] показано, що при збільшенні концентрації активатора PbCl_2 до 5 мол. %, свинцевмісні агрегати утворюються в матриці CsCl навіть без спеціальної термообробки кристалів CsCl-Pb , описаної вище. Нище показана можливість утворення мікрочастин типу CsPbCl_3 і Cs_4PbCl_6 , для котрого характерна випромінювальна анігіляція автолокалізованого екситона.

Люмінесцентно-кінетичні параметри кристалів CsCl-Pb ($C_{\text{Pb}} = 5$ мол. %), CsPbCl_3 , Cs_4PbCl_6 визначалися при імпульсному рентгенівському збудженні (тривалість імпульса $\Delta\tau = 1,5$ нс, анодна напруга $U_a=35$ кВ) при температурі $T=77$ К.

Спектри рентгенолюмінесценції (СРЛ) вказаних кристалів, зареєстровані на етапі наростання імпульса рентгенолюмінесценції (часове вікно реєстрації $\Delta T = 5$ нс) представлені на рис.12.

Короткохвильові смуги в СРЛ кристала CsCl-Pb з максимумами в області $\lambda_{\text{max}}=240$ і 270 нм і часами життя $\tau \approx 1,6\pm 0,1$ нс представляються як смуги свічення ОВЛ матриці CsCl . Спектр ОВЛ чистого CsCl має смуги в області $5,05$ еВ (240 нм) і $4,55$ еВ (270 нм) з часами життя $\tau \approx 1,6\pm 0,1$ нс. Інтенсивність ОВЛ в кристалі CsCl-Pb обернено пропорційна інтенсивності смуг з $E_{\text{max}}=3,48$ еВ (360 нм) і $2,96$ еВ (418 нм). Смуга з $E_{\text{max}}=3,48$ еВ (360 нм) співпадає зі спектральним положенням смуги власної люмінесценції кристала Cs_4PbCl_6 .

Смуга власної люмінесценції кристала Cs_4PbCl_6 з $E_{\text{max}}=3,48$ еВ (360 нм) реєструється також при оптичному збудженні [45]. Час життя τ смуги з $\lambda_{\text{max}}=360$ нм однаковий в кристалах CsCl-Pb

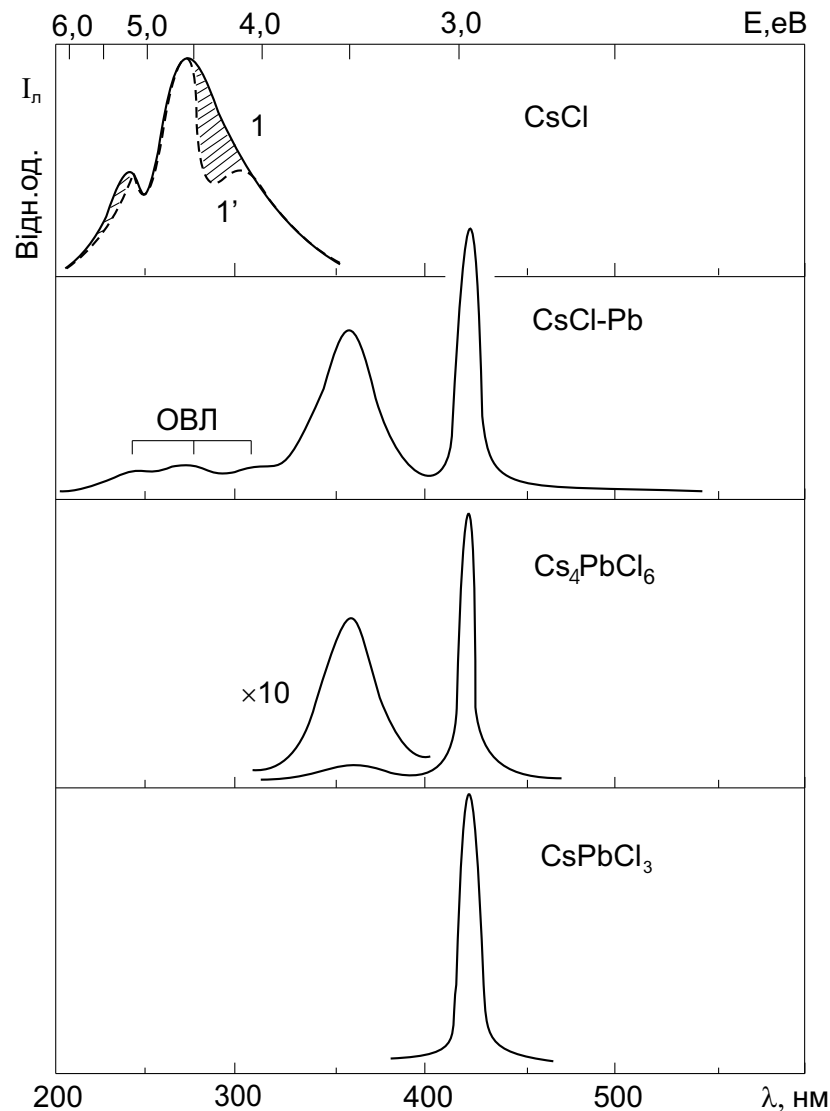


Рис. 12. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів CsCl, CsCl-Pb, Cs₄PbCl₆ і CsPbCl₃. 1 і 1' - нормовані криві ОВЛ в кристалах CsCl і CsCl-Pb відповідно.

Cs₄PbCl₆ ($\tau \approx 6$ нс). Це дає підставу приписати цю смугу випромінювання в кристалі CsCl-Pb власній люмінесценції мікрокристалів Cs₄PbCl₆, диспергованих в матрицю CsCl.

Вузкосмугова люмінесценція з $\lambda_{\max}=418$ нм є характерною смугою випромінювання вільного екситона в кристалі CsPbCl₃ (описаної вище), котрий інтерпретується як внутрікатіонний перехід в йоні Pb²⁺ ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) з основним часом життя $\tau \approx 0,48$ нс. Ідентичні спектрально-кінетичні параметри власної люмінесценції кристала CsPbCl₃ і смуги з $\lambda_{\max}=414$ нм в кристалах CsCl-Pb дають підставу приписати її випромінюванню мікрокристалів CsPbCl₃, диспергованих в матриці CsCl.

Наявність в СРЛ кристала Cs₄PbCl₆ крім смуги з $\lambda_{\max}=360$ нм випромінювання, характерного для кристала CsPbCl₃, є наслідком інконгруентного характеру плавлення з'єднання Cs₄PbCl₆, що веде до частинного розпаду Cs₄PbCl₆, при кристалізації і охолодженні, на фази CsCl і CsPbCl₃ [46].

Аналізуючи спектри ОВЛ кристалів CsCl-Pb і чистих кристалів CsCl (рис.12), а також спектри поглинання тонких плівок CsPbCl₃ [47], можна зауважити, що форма спектрів ОВЛ кристалів CsCl-Pb частково спотворена за рахунок перепоглинання ОВЛ матриці CsCl агрегатними центрами типу Cs₄PbCl₆ і CsPbCl₃ (смуга поглинання агрегата CsPbCl₃, в цій спектральній області на рис.12. заштрихована). Однак основний час загасання агрегатного центру типу CsPbCl₃ $\leq 0,5$ нс і, таким чином, в цьому випадку не визначається перепоглинанням ОВЛ матриці CsCl ($\tau \approx 1,6 \pm 0,1$ нс, як це має місце в кристалах CsCl-Pb із малим вмістом активатора ($C_{Pb}=0,01 \div 0,1$ мол. %)). Отже, у випадку активування матриці CsCl великими долями активатора ($C_{Pb} \approx 5$ мол. %), основний механізм збудження агрегатного центра типу CsPbCl₃ при рентгенівському збудженні зв'язаний не з перепоглинанням ОВЛ, а з прямим збудженням мікроагрегатів CsPbCl₃, що знаходяться на поверхні матриці CsCl. Тобто в даному випадку релаксація високоенергетичних електронів і дірок, що утворюється в результаті поглинання рентгенівської радіації, приводить до збудження екситонів в мікрокристалах CsPbCl₃.

Наносекундні і субнаносекундні часові характеристики випромінювання в мікрокристалах Cs₄PbCl₆ і CsPbCl₃, що утворилися в кристалі CsCl-Pb (таб. 2), вказують на те, що випромінювання, яке реєструється в даному випадку, може бути приписано екситонним процесам.

Табл. 2. Спектрально-кінетичні параметри (Спектральне положення максимуму смуги E_{\max} і час життя τ) власної люмінесценції в спектрах рентгенолюмінесценції кристалів CsCl, Cs₄PbCl₆, CsPbCl₃ і агрегатних включень типу Cs₄PbCl₆ і CsPbCl₃ в матриці CsCl.

Кристал	Випромінювання матриці CsCl		Випромінювання агрегату Cs ₄ PbX ₆		Випромінювання агрегату CsPbCl ₃	
	E_{\max} , eВ	τ , нс	E_{\max} , eВ	τ , нс	E_{\max} , eВ	τ , нс
CsCl	5,05	4,55				
CsCl-Pb	5,05	4,55	3,48	6,0	2,99	$\leq 0,5$
Cs ₄ PbCl ₆			3,48	6,0	2,99	$\leq 0,5$
CsPbCl ₃					2,99	$\leq 0,5$

5. Процеси комплексоутворення в кристалах CsCl, активованих різноаніонними галоїдами свинцю PbX₂ (X=Cl, Br, I)

Дослідження процесу комплексоутворення у кристалах CsCl, активованих галоїдами свинцю PbX₂ (X=Cl, Br, I), викликає інтерес у зв'язку з суттєвим впливом аніонної підґратки на цей процес. А саме: активування кристала такими домішковими сполуками може впливати і на власну люмінесценцію матриці, зокрема, при утворенні аніонних конфігурацій Cl-I, Cl-Br реалізуються можливості автолокалізації екситонів поблизу цих дефектів [48].

СРЛ кристала CsCl, активованого 1 мол.% PbCl₂, приведено на рис.13 (крива 1). Короткохвильові смуги в області $\lambda=220\div 290$ нм з часом загасання $\tau=(1,6\pm 0,1)$ нс відповідають ОВЛ матриці CsCl, оскільки спектр ОВЛ неактивованого кристала CsCl характеризується смугами в цьому ж спектральному діапазоні з часом загасання $\tau=(1,6\pm 0,1)$ нс [49].

Неелементарна смуга з $\lambda_{\max}=310\div 317$ нм інтерпретується як випромінювальний перехід з тетрагонального ЯТ-мінімуму РЗС одиночного випромінювального центру $Pb^{2+}-v_c^-$ в кристалі CsCl-Pb. Наявність швидкої τ_f та повільної τ_s компонент у кінетиці загасання цієї смуги вказує на існування випромінювального та метастабільного рівнів вказанного ЯТ-мінімуму ($\tau_f=10^{-8}\div 10^{-9}$ с, $\tau_s=10^{-3}$ с при $T=77$ К) [32].

Смуга з $\lambda_{\max}=360$ нм співпадає зі спектральним положенням смуги власного випромінювання кристала Cs₄PbCl₆ [45]. Спектр збу-

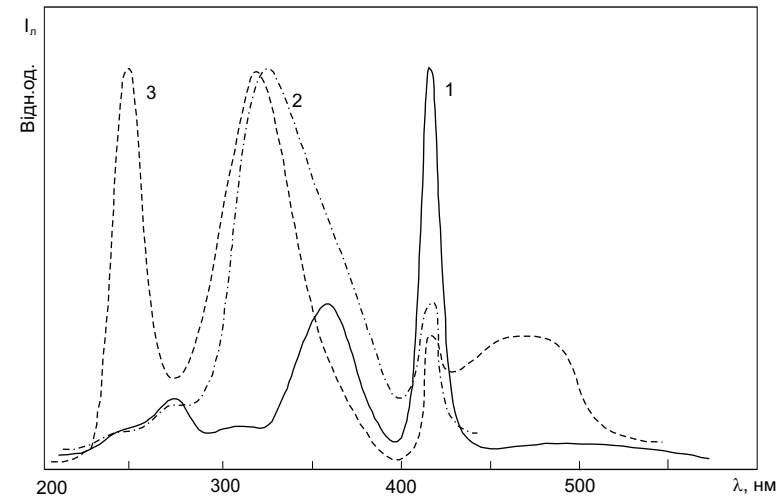


Рис. 13. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів CsCl-1 мол.% PbX₂: 1 – CsCl-1 мол.% PbCl₂; 2 – CsCl-1 мол.% PbBr₂; 3 – CsCl-1 мол.% PbI₂ при $T=77$ К.

дження цієї смуги зсунутий у довгохвильову область на 0,25 eВ відносно А-смуги поглинання одиночного свинцевого центра в кристалі CsCl-Pb. Ці дані вказують на те, що смуга з $\lambda_{\max}=360$ нм в кристалі CsCl-1 мол. % PbCl₂ являє собою власне випромінювання нанокристалів Cs₄PbCl₆, диспергованих у матриці CsCl. Для смуги з $\lambda_{\max}=360$ нм є характерними швидка τ_f та повільна τ_s компоненти часу загасання ($\tau_f=10^{-9}\div 10^{-8}$ с, $\tau_s=10^{-3}$ с у температурному діапазоні $T=80\div 100$ К).

Вузькосмугова люмінесценція з $\lambda_{\max}=418$ нм в кристалі CsCl-1 мол.% PbCl₂ (рис.13, крива 1) співпадає зі спектральним положенням смуги власної люмінесценції вільного екситона в кристалі CsPbCl₃. Основний час загасання τ смуги з $\lambda_{\max}=418$ нм в кристалі CsCl-Pb менше 0,5 нс. Такий же час загасання τ люмінесценції характерний і для монокристала CsPbCl₃. Враховуючи ідентичність люмінесцентно-кінетичних параметрів смуги з $\lambda_{\max}=418$ нм в кристалі CsCl-1 мол.% PbCl₂ і смуги власної люмінесценції кристала CsPbCl₃, ця смуга люмінесценції приписується свіченню мікрочисталів типу CsPbCl₃, диспергованих у матриці CsCl.

Смуга в області 460-475 нм приписується люмінесценції ексито-

на, локалізованого біля диполя $Pb^{2+}-v_c^-$, як це інтерпретувалося для кристалів CsCl-Pb [32]. Отже, активування матриці CsCl хлоридом свинцю приводить до агрегатизації центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з утворенням нанокристалів Cs_4PbCl_6 та $CsPbCl_3$, диспергованих у матриці CsCl.

СРЛ кристала CsCl-1 мол.% $PbBr_2$ (рис.13, крива 2) з короткохвильового краю містить смуги ОВЛ матриці CsCl як і СРЛ кристала CsCl-1 мол.% $PbCl_2$. У спектральному діапазоні 290-390 нм СРЛ кристала CsCl-1 мол.% $PbBr_2$ сильно відрізняється від СРЛ кристала CsCl-1 мол.% $PbCl_2$ (крива 1). В СРЛ кристала CsCl-1 мол.% $PbBr_2$ реєструється інтенсивне випромінювання одиничних випромінювальних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з $\lambda_{max}=320$ нм, очевидно, внаслідок того що процес агрегатизації цих центрів відбувається менш ефективно. Утворення мікрокристалів $CsPbCl_3$ зі смугою випромінювання $\lambda_{max}=418$ нм у цьому випадку також ускладнюється в порівнянні з випадком активування матриці хлоридом свинцю.

В СРЛ кристала CsCl-1 мол.% PbI_2 реєструються смуги випромінювання ОВЛ матриці CsCl ($\lambda_{max}=240$ нм), а також смуги в околі 300 нм (випромінювання одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$) та смуга з $\lambda_{max}=460$ нм (люмінесценція екситона, локалізованого біля $Pb^{2+}-v_c^-$ центру; рис.13, крива 3) Процес комплексоутворення в цьому кристалі ще більш ускладнений в порівнянні із кристалаом CsCl-1 мол.% $PbBr_2$. Смуга випромінювання нанокристала типу Cs_4PbCl_6 з $\lambda_{max}=365$ нм у цьому випадку проявляється лише як довгохвильове плече смуги з $\lambda_{max}=300$ нм, а смуга люмінесценції нанокристала типу $CsPbCl_3$ з $\lambda_{max}=418$ нм є доволі слабкою.

Порівнюючи процес агрегатизації поодиноких центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ у кристалах CsCl-1 мол.% PbX_2 ($X=Cl, Br, I$) (криві 1-3) можна помітити, що в кристалі CsCl-1 мол.% $PbCl_2$ цей процес відбувається найбільш інтенсивно та приводить до утворення нанокристалів типу Cs_4PbCl_6 та $CsPbCl_3$, диспергованих у матриці CsCl. Випромінювання одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з $\lambda_{max}=315$ нм у цьому випадку є значно ослабленим.

5.1. Температурна залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції кристалів CsCl-1 мол.% PbX_2 ($X=Cl, Br, I$)

Підвищення температури кристала CsCl-1 мол. % $PbCl_2$ до 180 К (рис.14., а) приводить до гасіння смуги випромінювання мікрокристалів $CsPbCl_3$, диспергованих в матриці CsCl, і смуги випромінювання екситона, локалізованого біля центра $Pb^{2+}-v_c^-$. Подальше підвищення температури кристала до 300 К приводить до повільного спаду інтенсивності смуг випромінювання ОВЛ з $\lambda_{max}=240$ і 270 нм

матриці CsCl і смуги випромінювання з $\lambda_{max}=360$ нм мікрокристалів Cs_4PbCl_6 , диспергованих в матриці CsCl.

При підвищенні температури кристала CsCl-1 мол. % $PbBr_2$ до 135 К, в СРЛ домінують смуги ОВЛ матриці CsCl з максимумами з $\lambda_{max}=240$ і 270 нм [49].

При підвищенні температури кристала CsCl-1 мол. % PbI_2 до 300 К в СРЛ домінує люмінесценція одиничних випромінювальних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з $\lambda_{max}=320$ нм, а також випромінювання в спектральній області 360 нм, котре відповідає випромінюванню мікрокристалів Cs_4PbCl_6 (рис.14. б).

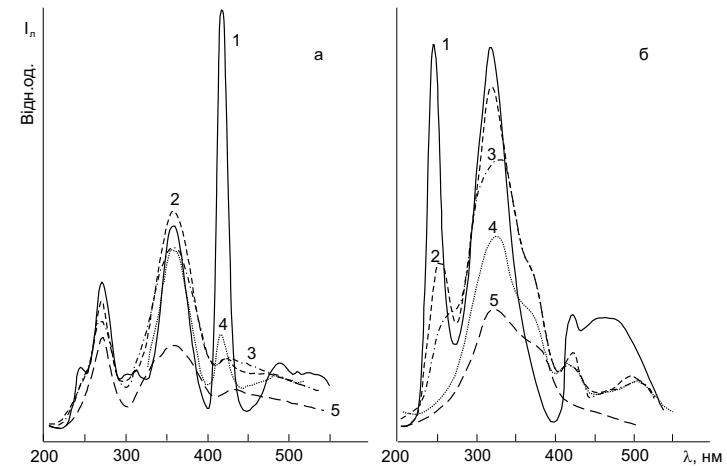


Рис. 14. Спектри рентгенолюмінесценції при різних температурах: а- кристал CsCl-1 мол. % $PbCl_2$ ($C_{PbCl_2}=1$ мол.%) при $T=77(1)$, 130(2), 180(3), 245(4) і 300К(5); б- кристал CsCl-1 мол. % PbI_2 ($C_{PbI_2}=1$ мол.%) при $T=77(1)$, 120(2), 155(3), 260(4) і 300К(5).

Таким чином, в кристалі CsCl-1 мол. % $PbCl_2$ випромінювання одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ і мікрокристалів Cs_4PbCl_6 при $T=300$ К, є домінуючим.

Розглянемо можливий механізм впливу виду аніона домішки на процес агрегатоутворення в кристалах CsCl. Процес комплексоутворення є особливо ефективним при довготривалому температурному відпалі ($T=150\div 250$ К), який сприяє збільшенню рухливості аніонних та катіонних вакансій. Це веде до перебудови локального оточення одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ та, відповідно, до утворення

нанокристалів Cs_4PbCl_6 та CsPbCl_3 . Згідно [1] такий процес відбувається наступним чином (рис.15):

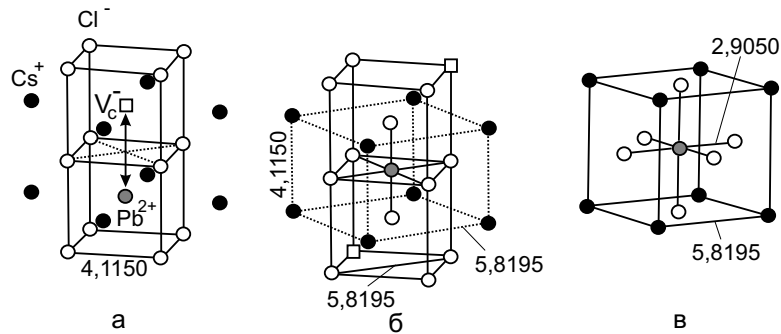


Рис. 15. Механізм утворення елементарної комірки CsPbCl_3 у CsCl , активованому Pb^{2+} - йонами: а) Pb^{2+} - йон у ґратці CsCl з розташованою поруч вакансією, б) трансформація локальної структури до елементарної комірки CsPbCl_3 , в) типова елементарна комірка CsPbCl_3 .

1. Йон Pb^{2+} в елементарній комірці CsCl заміщує катіон Cs^+ , він оточений вісьмома найближчими аніонами Cl^- . Компенсація заряду Pb^{2+} відбувається за рахунок виникнення вакансії v_c^- на місці катіону Cs^+ у сусідній елементарній комірці.

2. Йон Pb^{2+} під впливом температурної активації з деякою імовірністю переміщується у площину стику двох елементарних комірок. На місце вакансії, що утворилася, та вакансії v_c^- з деякою імовірністю переміщуються аніони Cl^- , що автоматично приведе до утворення CsPbCl_3 -подібної елементарної комірки, вбудованої в матрицю CsCl . Тобто найближче оточення йона Pb^{2+} складає 6 аніонів Cl^- , а далі - 8 катіонів Cs^+ .

При температурному відпалі одиничні центри $\text{Pb}^{2+} v_c^-$ з різною імовірністю перетворюються в нанокристали типу Cs_4PbCl_6 та CsPbCl_3 в залежності від типу аніона домішки. Активування матриці 1 мол.% PbBr_2 або PbI_2 еквівалентно одночасній активації катіонами Pb^{2+} та аніонами Br^- або відповідно катіонами Pb^{2+} та аніонами I^- . Як показали люмінесцентні дослідження, представлені вище, ефективність перетворення одиничних центрів $\text{Pb}^{2+} v_c^-$ в нанокристали вказаного типу зменшується при збільшенні радіуса домішкового аніона $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$. Можна припустити, що вве-

дення аніонів Br^- або I^- в матрицю CsCl приводить до зменшення рухливості аніонної вакансії v_a^+ , що є необхідною умовою утворення нанокристалів вказаного типу. Зменшення рухливості аніонної вакансії v_a^+ рееструвалося також при дослідженні йонної електропровідності кристала CsBr , активованого аніонами I^- . Йонний радіус активатора в даному випадку є більшим, ніж радіус аніона матриці ($R_{\text{I}^-} = 2,2 \text{ \AA} > R_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$) [50]. Це узгоджується з твердженням, що рухливість аніонних вакансій v_a^+ визначає характер провідності галогідів цезію [51].

Таким чином, процесом агрегатизації одиничних випромінювальних центрів $\text{Pb}^{2+} v_c^-$ з утворенням нанокристалів типу Cs_4PbCl_6 та CsPbCl_3 , диспергованих у матриці CsCl , можна ефективно керувати, змінюючи активатор:



6. Особливості прояву розмірних ефектів для спектрально-люмінесцентних властивостей свинцево-вмісних агрегатів, диспергованих в матриці CsBr .

В роботах [42, 52, 53] показано, що структура спектрів люмінесценції нанокристалів CsPbBr_3 , диспергованих у матриці CsBr є дещо відмінною від такої, характерної для нанокристалів CsPbCl_3 , диспергованих у матриці CsCl , так само, як і структура спектра люмінесценції монокристала CsPbBr_3 дещо відрізняється від структури спектра люмінесценції монокристала CsPbCl_3 . Відмінність полягає в тому, що з низькоенергетичної сторони від смуги випромінювання вільного екситона в монокристалі CsPbBr_3 розміщена більш інтенсивна смуга випромінювання локалізованого екситона. Енергетична розмежованість цих випромінювальних станів становить $\approx 0.1 \div 0.2$ еВ. Подібна ситуація реалізується і в нанокристалах типу CsPbBr_3 . В моно- та нанокристалах CsPbCl_3 енергетична розмежованість люмінесценції вільного і локалізованого екситона ≈ 0.01 еВ [37, 38, 54].

Вузькосмугова люмінесценція нанокристалів CsPbBr_3 , диспергованих в матриці CsBr , може зміщуватись у коротко- або довгохвильову сторону, або не змінювати свого положення відносно смуги випромінювання вільного екситона монокристала CsPbBr_3 , в залежності від концентрації активатора та режиму високотемпературного відпалу [53]. Причина чутливості спектрально-люмінесцентних характеристик нанокристалів зв'язана з утворенням нанокристалів CsPbBr_3

різного розміру та наявністю гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали CsPbBr_3 зі сторони матриці CsBr .

Враховуючи, що зменшення радіуса аніона домішки PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [49, 55], суттєво впливає на процес формування свинцевомісних агрегатів, нами досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики Pb -вмісних агрегатних фаз, що утворилися в результаті високотемпературного відпалу кристалів $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%), при фото- та рентгенівському збудженні.

Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%), збуджені в області прозорості матриці CsBr ($E \leq 6.2$ eV) приведені на рис. 16 (а-г). Для ідентифікації смуг випромінювання свинцевомісних нанокристалів, на рис. 16 (д, е) приведені також смуги люмінесценції і спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) кристалів CsPbBr_3 та Cs_4PbBr_6 . Можна зауважити, що смуги люмінесценції кристалів $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%) (рис. 16 а-г) в спектральній області $\lambda=505\div 540$ нм представляють собою вузькі смуги або вузькі пічки на фоні широких смуг, які за своїм спектральним положенням і півшириною ΔH близькі до параметрів смуги випромінювання вільного екситона монокристала CsPbBr_3 [1, 38, 54] (рис.16,д). Це дає певну підставу вважати, що в процесі тривалого високотемпературного відпалу в кристалах $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%) утворюються нанокристали типу CsPbBr_3 . Присутність аніонів F^- , Cl^- , Br^- і I^- впливає на утворення нанокристалів CsPbBr_3 з різною ефективністю, як це видно з чіткості прояву смуги екситонної люмінесценції нанокристала CsPbBr_3 у випадку активатора PbX_3 з різним аніоном.

СЗЛ нанокристалів CsPbBr_3 в порівнянні із СЗЛ монокристала CsPbBr_3 в спектральній області $310\div 330$ нм характеризується провалом. Це пояснюється тим, що в цьому спектральному діапазоні більш ефективно збуджуються нанокристали Cs_4PbBr_6 (див. рис.16,е). СЗЛ монокристала і нанокристалів Cs_4PbBr_6 співпадають і мають характерну вузьку дублетну смугу в області $300\div 320$ нм.

Смуга випромінювання з $\lambda_{\text{max}}=375$ нм (для кристалів $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%) співпадає із спектральним положенням і півшириною смуги випромінювання АЛЕ кристала Cs_4PbBr_6 [42, 56, 57]. Отже, тривалий високотемпературний відпал кристалів $\text{CsBr}:\text{PbX}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) ($C_{\text{PbX}_2}=1$ мол.%) приводить до утворення нанокристалів Cs_4PbBr_6 .

У випадку активування матриці CsBr 1 мол.%. PbF_2 або PbI_2 , в нанокристалах типу Cs_4PbBr_6 суттєво змінюється спектральне по-

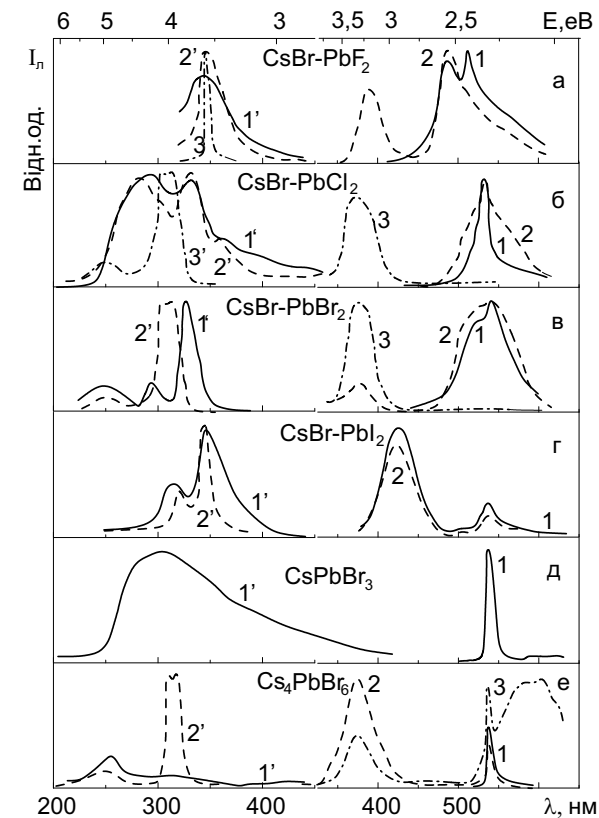


Рис. 16. Спектри люмінесценції кристалів CsBr -1 мол.%. PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), CsPbBr_3 , Cs_4PbBr_6 при $T=77$ К. CsBr -1 мол.%. PbF_2 (а): $\lambda_{36}=340$ нм (1); $\lambda_{36}=330$ нм (2); CsBr -1 мол.%. PbCl_2 (б): $\lambda_{36}=350$ нм (1); $\lambda_{36}=338$ нм (2); $\lambda_{36}=308$ нм (3); CsBr -1 мол.%. PbBr_2 (в): $\lambda_{36}=338$ нм (1); $\lambda_{36}=326$ нм (2); $\lambda_{36}=310$ нм (3); CsBr -1 мол.%. PbI_2 (г): $\lambda_{36}=338$ нм (1); $\lambda_{36}=320$ нм (2); CsPbBr_3 (д): $\lambda_{36}=300$ нм (1); Cs_4PbBr_6 (е): $\lambda_{36}=420$ нм (1); $\lambda_{36}=310$ нм (2); $\lambda_{36}=263$ нм (3). Спектри збудження люмінесценції кристалів CsBr -1 мол.%. PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), CsPbBr_3 , Cs_4PbBr_6 при $T=77$ К. CsBr -1 мол.%. PbF_2 (а): $\lambda=530$ нм (1'); $\lambda=505$ нм (2'); $\lambda=395$ нм (3'); CsBr -1 мол.%. PbCl_2 (б): $\lambda=535$ нм (1'); $\lambda=520$ нм (2'); $\lambda=375$ нм (3'); CsBr -1 мол.%. PbBr_2 (в): $\lambda=555$ нм (1'); $\lambda=375$ нм (2'); CsBr -1 мол.%. PbI_2 (г): $\lambda=535$ нм (1'); $\lambda=425$ нм (2'); CsPbBr_3 (д) $\lambda=535$ нм; Cs_4PbBr_6 (е): $\lambda=535$ нм (1'); $\lambda=375$ нм (2').

ложення їх сл, зсуваючись в довгохвильову область. Ці обставини вказують або на утворення нанокристалів більш складнішого типу: $Cs_4PbBr_{6x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6x}I_x$ або $Cs_4PbF_6Cs_4PbI_6$. Зокрема, утворення Cs_4PbI_6 і її люмінесцентні параметри досліджені в [42, 58]. Найбільш характерна дублетна смуга в СЗЛ цих нанокристалів також зсувається в довгохвильову область відносно аналогічної структури моноета нанокристалів Cs_4PbBr_6 (див. Рис. 16 а, г).

Таким чином, в кристалах $CsBr$ з 1 мол.% PbX_2 ($X=F, Cl, Br, I$), відпалених при однаковому високотемпературному режимі, можливе утворення нанокристалів типу $CsPbBr_3$ і Cs_4PbBr_6 , $Cs_4PbBr_{6x}F_x$, $Cs_4PbBr_{6x}I_x$ або Cs_4PbF_6 , Cs_4PbI_6 відбувається з різною ефективністю. Вузкосмугова люмінесценція нанокристалів типу $CsPbBr_3$ при цьому зміщується в короткохвильову сторону на величину $\Delta E \approx 140$ меВ, 100 меВ, 75 меВ і 0 меВ (кристали $CsBr - 1$ мол.% PbF_2 , $CsBr - 1$ мол.% $PbCl_2$ і $CsBr - 1$ мол.% $PbBr_2$, $CsBr - 1$ мол.% PbI_2 відповідно) по відношенні до спектрального положення смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$. У випадку кристала $CsBr - 1$ мол.% $PbBr_2$ або PbI_2 , півширина смуги випромінювання нанокристалів типу $CsPbBr_3$ суттєво зростає в порівнянні з величиною $\Delta H = 0.025$ еВ, характерною для смуги випромінювання вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ [38].

Процес утворення Pb -вмісних агрегатів в кристалі $CsBr-Pb$ підтверджується також при дослідженні температурної залежності електропровідності. При температурі $T \geq 180^\circ C$ спостерігається злам в лінійній залежності $\sigma = \sigma(T)$ на відміну від неактивованих кристалів $CsBr$, що пов'язується з процесом агрегування іонів Pb^{2+} [31]. Агрегатоутворення підтверджується також при дослідженні діелектричних втрат в кристалі $CsBr-Pb$ [59].

Спектральне положення смуги люмінесценції нанокристалів типу $CsPbBr_3$, як і любого іншого монокристала, є результатом конкурентної дії принаймні двох явищ: квантово-розмірного ефекту та гідростатичного тиску [15]. При реалізації квантово-розмірного ефекту, смуга власної люмінесценції монокристала зсувається в короткохвильову сторону відносно смуги випромінювання монокристала $CsPbBr_3$ на величину ΔE , що зв'язана з радіусом монокристала R_{QD} співвідношенням (19):

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{QD}^2},$$

де μ – приведена маса екситона. Для $CsPbBr_3 \mu = 0.52 m_0$ (m_0 – маса вільного електрона) [38].

Явище гідростатичного тиску виникає внаслідок того, що нанокристали $CsPbBr_3$ з постійною гратки $a_{CsPbBr_3} = 5.6$ Å утворюються в матриці $CsBr$ з постійною гратки $a_{CsBr} = 4.29$ Å (спосіб формування елементарної комірки $CsPbBr_3$ в матриці $CsBr$ подано нижче) [60–62]. В такому випадку постійна елементарної гратки нанокристалів зменшується, а екситонний пік відбивання, і спектр власної люмінесценції нанокристалів $CsPbBr_3$, зсуваються в довгохвильову сторону, що є нехарактерним для інших кристалів. Наявність такого аномального зсуву особливо добре проявляється при дослідженні температурної залежності спектрального положення екситонного піка відбивання і резонансної екситонної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$. Так, при пониженні температури, коли постійні гратки зменшуються, екситонний пік відбивання і смуга екситонної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ зсуваються в сторону менших енергій [38].

Таким чином, для нанокристалів $CsPbBr_3$, диспергованих в матриці $CsBr$, явище гідростатичного тиску до деякої міри нівелює прояв квантово-розмірного ефекту, тобто зменшує величину короткохвильового зсуву ΔE смуги люмінесценції вільного екситона нанокристалів типу $CsPbBr_3$ відносно такої, характерної для монокристала $CsPbBr_3$. В роботі [53] показано, що спектр випромінювання великих нанокристалів може бути навіть дещо зсунутий в довгохвильову сторону відносно спектра власної люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$.

В нашому випадку радіус нанокристалів $CsPbBr_3$, оцінений за формулою (19), дає наступні величини: $R_{QD} = 2.3$ нм (для кристалів $CsBr - 1$ мол.% PbX_2 ($X=F, Cl$) та $R_{QD} = 3.2$ нм (для кристалів $CsBr - 1$ мол.% PbX_2 ($X=Br, I$)).

На підставі різних значень R_{QD} можна припустити, що процес утворення нанокристалів типу $CsPbBr_3$ відбувається повільніше для кристалів $CsBr - 1$ мол.% PbX_2 ($X=F, Cl$) ніж для $CsBr - 1$ мол.% PbX_2 ($X=Br, I$). Це не узгоджується з висновками, зробленими в [49, 55], а саме: зменшення йонного радіуса галоїда домішки PbX_2 покращує агрегатоутворення (іонний радіус в ряду I^- , Br^- , Cl^- , F^- зменшується: $r = 2.20; 1.96; 1.81; 1.33$ Å для іонів I^- , Br^- , Cl^- , F^- відповідно [61]). Тобто найсприятливіші умови мали би реалізуватися в кристалі $CsBr - 1$ мол.% PbF_2 , однак спостерігається протилежне. Більш логічніше допустити, що для кристалів $CsBr - 1$ мол.% PbX_2 ($X=F, Cl$) при наявності аніонів F^- або Cl^- меншого радіуса, ніж Br^- – утворюються пустоти в матриці $CsBr$, що зменшує вплив гідростатичного тиску матриці на нанокристалах $CsPbBr_3$. Тобто пустоти, які утворюються

при входженні аніонів F^- або Cl^- в матрицю $CsBr$ можуть відігравати роль своєрідних амортизаторів гідростатичного тиску матриці на нанокристали.

Структура елементарної комірки кристалів $CsBr-Pb$ і $CsPbBr_3$ представлені на рис.17. Гіпотетично-можливий механізм агрегування окремих центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з утворенням нанокристалів типу $CsPbBr_3$ є такий же [62], як і описаний вище. механізм агрегування одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ в кристалах $CsCl-Pb$, котрий веде до утворення нанокристалів типу $CsPbCl_3$, диспергованих в матриці $CsCl$ [1].

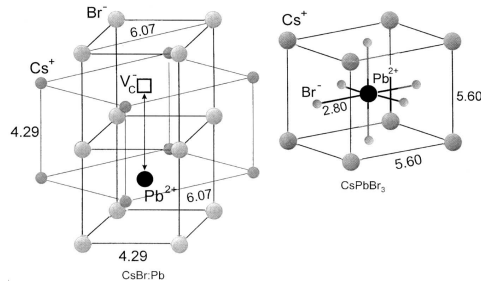


Рис. 17. Структура елементарної комірки кристала $CsBr-Pb$ (а) і монокристала $CsPbBr_3$ (б) [62].

При імпульсному рентгенівському збудженні кристалів $CsBr:PbX_2$ ($X=F, Cl, Br, I$), люмінесценція нанокристалів $CsPbBr_3$ відсутня (Рис.18, а-г). Це вказує на неефективність рекомбінації електрон-діркових пар з нанокристалами $CsPbBr_3$ та відсутність переносу енергії від синглетних і триплетних екситонів матриці $CsBr$ з $\lambda_{max} = 270$ і 348 нм. Натомість присутня незначна за інтенсивністю широкосмугова люмінесценція в спектральній області $500 \div 570$ нм з часом загасання ≈ 10 мкс, котра може бути ідентифікована як люмінесценція локалізованих екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$. На це вказують також результати спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних досліджень кристалів $CsPb-Br$ різного походження [62].

Довгохвильове плече в районі 375 нм смуги випромінювання матриці $CsBr$ з $\lambda_{max} = 348$ нм (рис.18, а-е) з часом загасання 8.6 нс (швидка компонента рентгенолюмінесценції нанокристалів типу Cs_4PbBr_6 (в кристалах $CsBr-1$ мол. % $PbCl_2$ або $PbBr_2$)) може бути трактована як люмінесценція нанокристалів типу Cs_4PbBr_6 . Причиною появи швидкої компоненти рентгенолюмінесценції нанокристалів типу

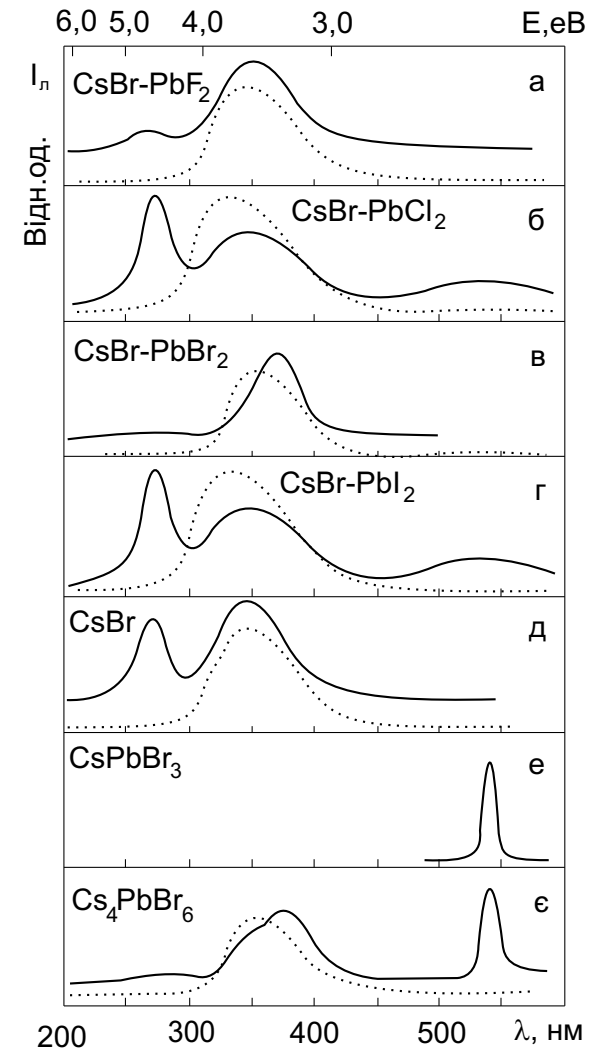


Рис. 18. Швидка (суцільна лінія) та повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах РЛ кристалів $CsBr-1$ мол. % PbX_2 ($X= F, Cl, Br, I$), $CsBr$, $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6 при $T=77$ К. Умови реєстрації: для швидкої компоненти $\Delta t=5$ нс, $\delta t=0$ нс; для повільної компоненти $\Delta t=50$ нс, $\delta t=100$ нс.

Cs_4PbBr_6 є певне накладання смуги люмінесценції синглетних екситонів з $\lambda_{\text{max}}=270$ нм матриці CsBr [63] на смугу спектра збудження нанокристалів Cs_4PbBr_6 в спектральній області 260 нм, що приводить до перепоглинання матричного свічення нанокристалом Cs_4PbBr_6 . Відсутність такого накладання в кристалах CsBr –1 мол.% PbF_2 або PbI_2 , а відтак і вищевказаного перепоглинання випромінювання синглетних екситонів може бути причиною відсутності швидкої компоненти рентгенолюмінесценції нанокристалів Cs_4PbBr_6 в цих кристалах.

В спектрі швидкої компоненти рентгенолюмінесценції кристала Cs_4PbBr_6 наявна також смуга люмінесценції вільного екситона кристала CsPbBr_3 , що є наслідком рекристалізації кристала Cs_4PbBr_6 з частковим розпадом на складові CsBr і CsPbBr_3 [42] (див.рис.18,е,є).

Таким чином:

1. Активування матриці CsBr 1 мол.% PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) і високотемпературний ($T=200^\circ\text{C}$) відпал на протязі 100 год свіжовирощених кристалів CsBr : PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приводить до агрегатизації Pb^{2+} -центрів з утворенням нанокристалів Cs_4PbBr_6 , $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6x}\text{F}_x$, $\text{Cs}_4\text{PbBr}_{6x}\text{I}_x$ або Cs_4PbF_6 , Cs_4PbI_6 , і CsPbBr_3 , включених в матрицю CsBr .

2. Зміна активатора PbX_2 ($X=\text{F}, \text{Cl}$) \rightarrow PbBr_2 або PbI_2 приводить до суттєвого зменшення короткохвильового зсуву ΔE смуг випромінювання нанокристалів CsPbBr_3 , відносно смуги випромінювання монокристала CsPbBr_3 . Таке явище пояснюється збільшенням величини гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали CsPbBr_3 зі сторони матриці CsBr .

3. При імпульсному рентгеновському збудженні: випромінювальна релаксація високоенергетичних електрон-діркових пар кристала CsBr – 1 мол.% PbCl_2 або PbBr_2 відбувається шляхом випромінювального розпаду синглетних і триплетних автолокалізованих екситонів матриці CsBr та нанокристалів Cs_4PbBr_6 . Люмінесценція вільних екситонів CsPbBr_3 не збуджується електрон-дірковими парами та відсутній перенос енергії від аніонних екситонів матриці до нанокристалів цього типу.

7. Люмінесцентно-кінетичні властивості свинцево-вмісних нанокристалів, диспергованих у матриці CsI

Інтерес до вивчення механізмів агрегатизації у матриці CsI , активованої ртутеподібними домішками, зумовлений тим, що ці криста-

ли є ефективними перетворювачами високоенергетичного випромінювання у видиме. Вивчення їх люмінесцентно-кінетичних властивостей є продовженням спектроскопії одиничних випромінювальних центрів в кристалах CsI-Pb , оскільки основним структурним елементом нанокристалів у вказаній матриці є октаедричні комплекси $[\text{PbI}_6]^{4-}$ [58].

Механізм агрегатизації одиничних свинцевих центрів в матрицях CsX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) з утворенням нанокристалів типу CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) представлено вище (див. рис.15 і 17). Розуміння процесів, які відбуваються на шляху утворення спочатку нано-, а потім мікрокристала, внаслідок агрегатизації одиничних свинцевих центрів, є важливим для прогнозування можливості їх утворення в різного роду діелектричних матрицях.

Для вивчення природи процесу агрегатизації йонів свинцю в кристалах CsI-Pb досліджувалася матриця CsI з концентрацією свинцю $\leq 0,1$ мол.%, яка піддавалася високотемпературному відпалу [44, 58]. Для ідентифікації Pb -вмісних агрегатних центрів досліджувалися також свинцевовмісні кристали Cs_4PbI_6 , CsPbI_3 , а також неактивовані кристали CsI .

Інтенсивне свічення неактивованих кристалів CsI зумовлене випромінювальним розпадом АЛЕ, переходами в межах валентної зони (надшвидка люмінесценція), а також екситоноподібною люмінесценцією [48, 58, 63, 64].

Активування матриць CsI ртутеподібними йонами (Tl^+ , Pb^{2+}) приводить до появи в спектрі люмінесценції двох смуг в ультрафіолетовій (УФ)-області і двох смуг у видимій. смуги люмінесценції в УФ-області інтерпретуються як випромінювальні переходи із тетрагонального і тригонального ЯТ-мінімумів йона Pb^{2+} в рівноважний стан; смуги у видимій області пов'язуються із випромінювальними переходами із двох різних електронних конфігурацій АЛЕ матриці, збуреного домішкою. З практичної точки зору, для створення швидкодійних сцинтиляторів, одним з основних критеріїв є температурно стійка люмінесценція, час загасання якої знаходиться в наносекундному діапазоні. Подібні характеристики притаманні екситоноподібній люмінесценції та свіченню АЛЕ, збуреного домішкою [35, 65].

СРЛ кристалів CsI -0,1 мол.% Pb , виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, представлені на рис.19 (криві 1, 2). Короткохвильова частина СРЛ кристала CsI-Pb , виміряного з часовим вікном $\Delta T=10$ нс, містить смуги з $\lambda_{\text{max}}=295$ та 340 нм (крива 1). Спектральне положення цих смуг рентгенолюмінесценції та їх часи загасання τ співпадають з спектрально-кінетичними характеристиками σ - і

π -компонент люмінесценції АЛЕ матриці CsI (криві 1', 1'') (для σ -компоненти $\lambda_{\max}=295$ нм, $\tau < 0,5$ нс, для π -компоненти $\lambda_{\max}=340$ нм, $\tau \approx 1$ мкс). Ці смуги добре розділяються в структурі СРЛ кристала CsI-Pb, виміряних на різних етапах кінетики люмінесценції (криві 1, 2). Більш довгохвильова смуга з $\lambda_{\max}=430$ нм і часом загасання $\tau=1,5$ нс за своїми спектрально-кінетичними характеристиками ідентична смугі власної люмінесценції кристала Cs₄PbI₆ (крива 3) [42]. Це дає підставу стверджувати, що в кристали CsI-Pb в результаті високотемпературного відпалу утворюються нанокристали Cs₄PbI₆.

Спектрально-кінетичні параметри смуги рентгенолюмінесценції з $\lambda_{\max}=525$ нм і часом загасання $\tau_f \approx 80$ нс ідентичні із такими смуги власної люмінесценції кристала CsPbI₃ (крива 5), яка приписується випромінюванню АЛЕ катіонного типу [1, 66]. Тому ми схильні вважати смугу з $\lambda_{\max}=525$ нм люмінесценцією нанокристалів CsPbI₃, утворених, як і нанокристали Cs₄PbI₆, в матриці CsI, в результаті високотемпературного відпалу.

Спектрально-кінетичні параметри кристалів CsI-0,1 мол.% PbI₂ приведені в таблиці 3.

Табл. 3. Спектральне положення максимуму смуги $\lambda_{\max}(E_{\max})$ і час життя власної люмінесценції в спектрах рентгенолюмінесценції кристалів CsI, Cs₄PbI₆, CsPbI₃ і агрегатних включень типу Cs₄PbI₆, CsPbI₃ в матриці CsI.

Кристал	Випромінювання матриці CsI		Випромінювання агрегата Cs ₄ PbI ₆		Випромінювання агрегата CsPbI ₃	
	E_{\max} , eB	τ , с	E_{\max} , eB	τ , нс	E_{\max} , eB	τ , нс
CsI	4,20 3,65	$<0,5 \times 10^{-9} \cong 1,0 \times 10^{-6}$				
CsI-Pb	4,20 3,65	$<0,5 \times 10^{-9} \cong 1,0 \times 10^{-6}$	2,88	1,5	2,35	$\cong 80$
Cs ₄ PbI ₆	4,20 3,65	$<0,5 \times 10^{-9} \cong 1,0 \times 10^{-6}$	2,88	1,5	2,35	$\cong 80$
CsPbI ₃					2,35	$\cong 80$

Певна подібність СРЛ кристалів Cs₄PbI₆ і CsI-Pb (криві 1-4) підтверджує інконгруентний характер плавлення сполуки Cs₄PbI₆, що приводить до часткового розпаду кристалічного з'єднання Cs₄PbI₆ (при подальшому охолодженні) на кристалічні фази CsPbI₃ і CsI [67].

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) і спектри збудження фотолюмінесценції нанокристалів типу Cs₄PbI₆ і CsPbI₃, диспергованих у матриці CsI, приведені на рис.20. Спектрально-люмінесцентні ха-

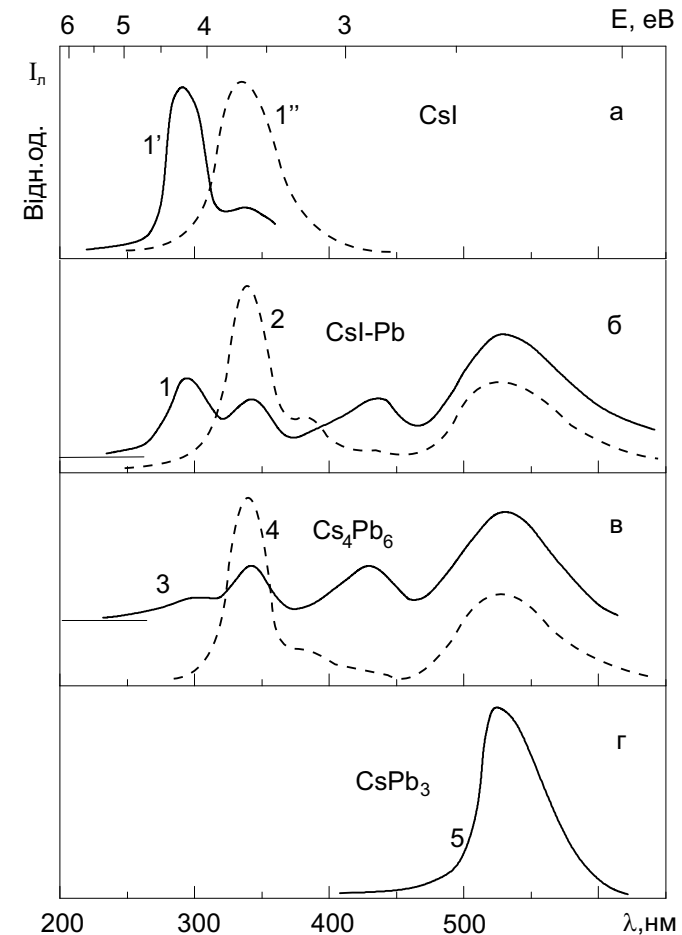


Рис. 19. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах рентгенолюмінесценції кристалів CsI, CsI-Pb, Cs₄PbI₆ і CsPbI₃. Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації $\Delta t=10$ нс), повільна компонента – на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації $\Delta t=10$ мкс, часова затримка 100 нс).

рактеристики нанокристалів Cs_4PbI_6 , диспергованих в матриці CsI , ідентичні із такими характеристиками кристала Cs_4PbI_6 (криві 1, 2 і 3, 4; криві 1', 2' і 3', 4'). Спектр збудження ФЛ нанокристала типу CsPbI_3 (крива 2'), диспергованого в матриці CsI , є дещо zdeформований в порівнянні із спектром збудження монокристала CsPbI_3 (крива 5') внаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області $\lambda=350\div380$ нм нанокристалом типу Cs_4PbI_6 (крива 1'), диспергованих в матриці CsI .

Підвищення температури ($T > 77$ К) приводить до ефективного гасіння ФЛ і рентгенолюмінесценції нанокристалів типу Cs_4PbI_6 і CsPbI_3 . При цьому спостерігається неперервний довгохвильовий зсув максимумів люмінесценції нанокристалів Cs_4PbI_6 і CsPbI_3 . Аналогічна температурна залежність інтенсивності і спектрального положення максимумів люмінесценції реєструвалася для монокристалів Cs_4PbI_6 і CsPbI_3 [1, 66].

Аналогічно до кристалів CsCl , активованих галоїдними сполуками свинцю з аніоном іншого типу, ніж аніон матриці (див. п. 5), для вивчення природи люмінесцентних процесів, придатних для розробки швидкодюючих сцинтиляторів, досліджувалися спектрально-люмінесцентні параметри кристалів CsI -1 мол.% PbX_2 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при збудженні фото- та рентгенівськими квантами в температурному діапазоні $T=77\div300$ К [55].

СРЛ кристала CsI -1 мол.% PbBr_2 представлений на рис.21б (криві 1, 2). Його структура в спектральній області $\lambda=200\div400$ нм повністю співпадає із структурою кристала CsI -1 мол.% PbI_2 (рис.21 а криві 1, 2). Смуга з $\lambda_{\text{max}}=430$ нм, яку ми пов'язуємо з випромінюванням агрегатів типу Cs_4PbI_6 , утворених в матриці CsI є незначною за інтенсивністю, а люмінесценція агрегатної фази типу CsPbI_3 з $\lambda_{\text{max}}=525$ нм в спектрі РЛ не реєструється. Однак, як свідчення нанокристалів Cs_4PbI_6 ($\lambda_{\text{max}}=430$ нм), так і свідчення нанокристалів CsPbI_3 ($\lambda_{\text{max}}=525$ нм), диспергованих в матриці CsI , реєструється в спектрах ФЛ кристала CsI-PbBr_2 (рис.22, криві 1, 2). Спектр збудження ФЛ нанокристала CsPbI_3 , утвореного в матриці CsI , є дещо zdeформований в порівнянні із спектром збудження чистого кристала CsPbI_3 , внаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області $\lambda=340\div390$ нм нанокристалом типу Cs_4PbI_6 (криві 3, 4).

СРЛ кристала CsI -1 мол.% PbCl_2 при $T=77$ К, виміряні на різних етапах загасання рентгенолюмінесценції, представлені на рис.21в (криві 1, 2). Короткохвильові смуги люмінесценції з $\lambda_{\text{max}}=295$ і 340 нм співпадають із спектральним положенням смуг σ - і π -

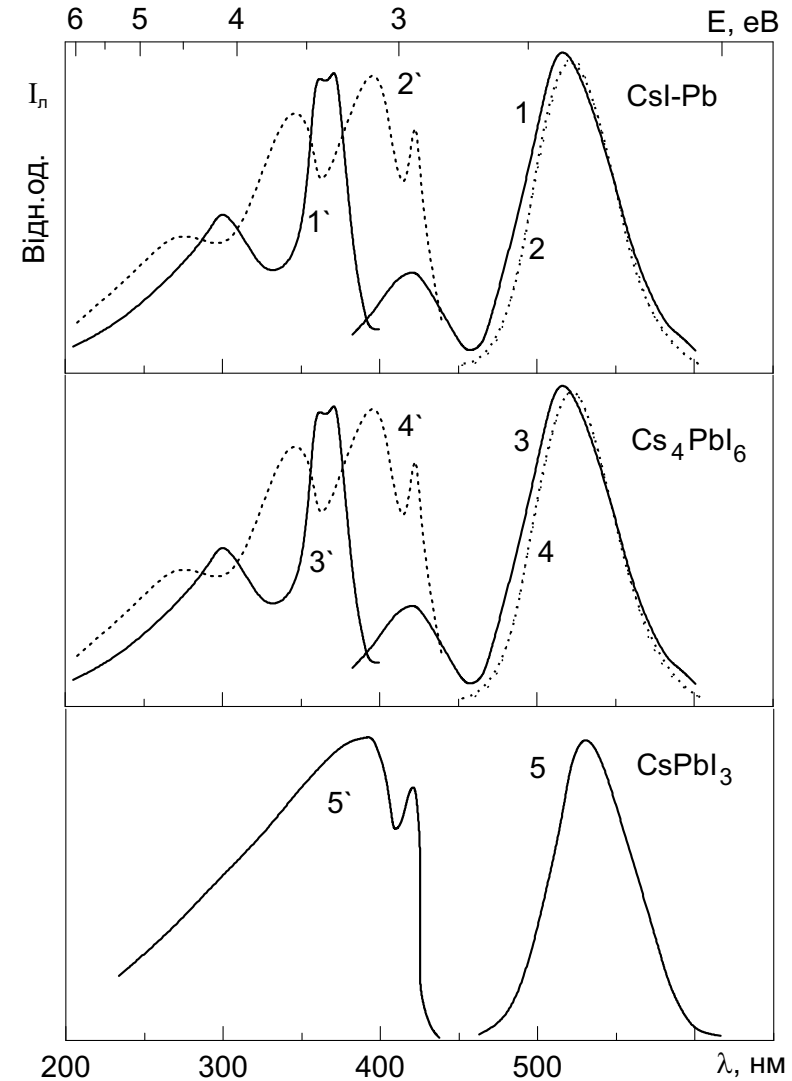


Рис. 20. Спектри фотолумінесценції (1, 2, 3, 4, 5) і спектри збудження відповідної фотолумінесценції (1', 2', 3', 4', 5') кристалів CsI-Pb , Cs_4PbI_6 і CsPbI_3 при $T=77$ К: 1, 3 - $\lambda_{36}=320$ нм; 2, 4, 5 - $\lambda_{36}=400$ нм; 1', 3' - $\lambda_{\text{max}}=430$ нм; 2', 4', 5' - $\lambda_{\text{max}}=525$ нм.

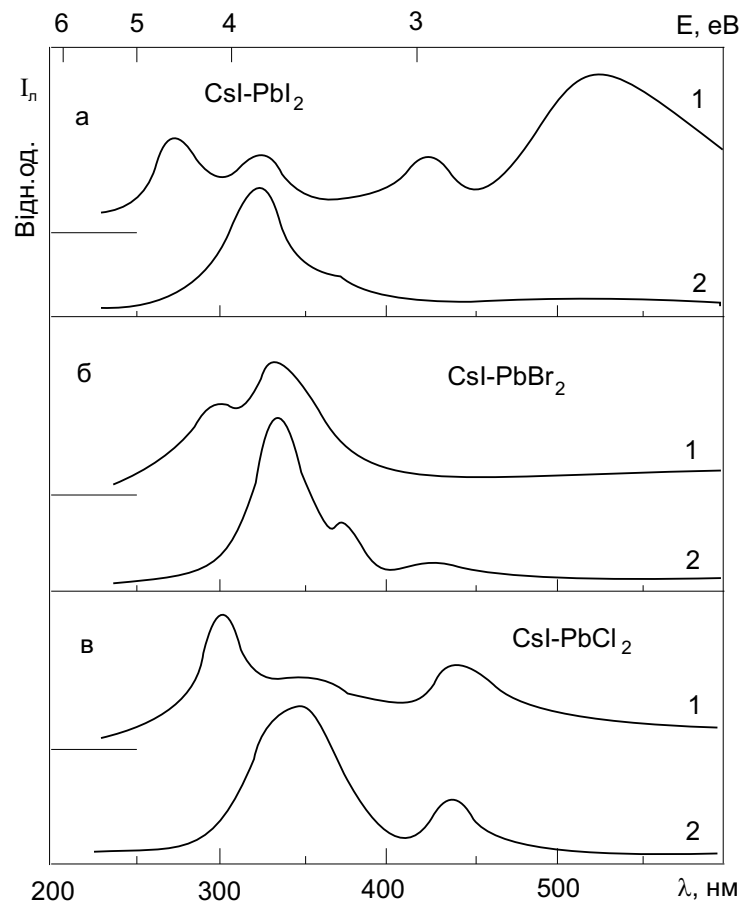


Рис. 21. Спектри фотолюмінесценції кристалів CsI-1 мол.% PbX₂ (X=I, Br, Cl) зареєстровані на різних етапах кінетики свічення: 1 - часове вікно реєстрації $\Delta t=10$ нс; 2 - часове вікно реєстрації $\Delta t=10$ мкс; а - CsI-PbI₂; б - CsI-PbBr₂; в - CsI-PbCl₂.

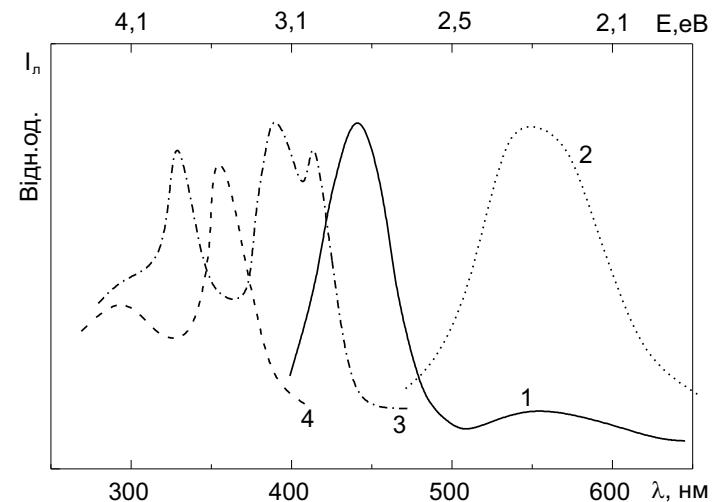


Рис. 22. Спектри фотолюмінесценції (1, 2) і збудження смуг фотолюмінесценції (3, 4) кристала CsI-1 мол.% PbBr₂ при T=77 K: 1 - $\lambda_{36}=360$ нм; 2 - $\lambda_{36}=390$ нм; 3 - $\lambda_{\max}=555$ нм; 4 - $\lambda_{\max}=430$ нм.

компонент АЛЕ матриці CsI. Смуга з $\lambda_{\max}=435$ нм є близькою за своїми люмінесцентно-кінетичними параметрами до випромінювання нанокристалів типу Cs₄PbI₆, диспергованих в матриці CsI.

При підвищенні температури кристала CsI-PbCl₂ до T=165 K спостерігається температурне гасіння смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=340$ нм і розгоряння свічення смуг з $\lambda_{\max}=305$ і 440 нм (рис.23). При подальшому підвищенні температури вказані смуги рентгенолюмінесценції зазнають температурного гасіння, але ще реєструються при кімнатній температурі, причому інтенсивність смуги з $\lambda_{\max}=440$ нм є більшою, ніж смуги з $\lambda_{\max}=305$ нм (рис.24, крива 1).

Дослідження люмінесцентно-кінетичних характеристик кристалів на основі матриці CsI, активованої різного роду гомологічними аніонними (Br⁻, Cl⁻) і катіонними (Rb⁺, K⁺) та іншими (Ca²⁺, Ba²⁺) домішками показали, що таке активування також супроводжується значним зменшенням інтенсивності смуги з $\lambda_{\max}=305$ нм при 300 K. Зміна люмінесцентних властивостей пояснюється тим, що структурні дефекти кристалів CsI (як власні, так і домішкового типу) можуть бути ефективними центрами локалізації електронних збуджень в кристалі. У місцях цих спотворень можуть локалізува-

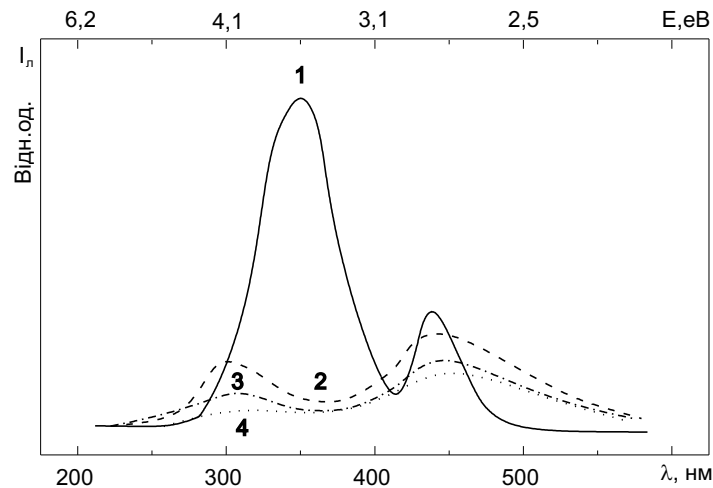


Рис. 23. Спектри рентгенолюмінесценції кристала CsI-1 мол.% PbCl₂ при різних температурах: 1 – 77 К; 2 - 165 К; 3 - 190 К; 4 - 220 К та часовому вікні реєстрації $\Delta t=10$ мкс і часовій затримці $\delta t=150$ нс.

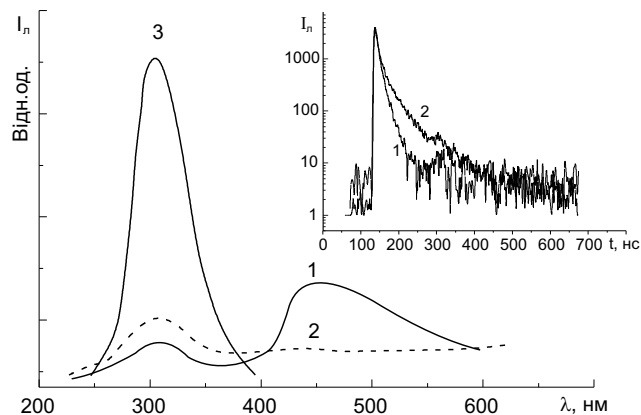


Рис. 24. Спектри рентгенолюмінесценції чистих і активованих кристалів CsI при часовому вікні реєстрації $\Delta t=1$ мкс та $T=300$ К: 1 - CsI-1 мол.% PbCl₂, 2 - CsI-1 мол.% PbI₂, 3 - CsI. На вставці - кінетика загасання рентгенолюмінесценції з $\lambda_{\max}=305$ нм активованого і чистого кристала CsI: 1 - CsI-1 мол.% PbX₂ (X= Cl, I); 2 - CsI.

тися власні електронні збудження, що приводить до появи люмінесценції локалізованих електронних збуджень, в тому числі екситонів [68].

Таким чином, випромінювальна релаксація високоенергетичних електрон-діркових пар, які виникають в матриці CsI ($T=300$ К) при рентгеновському збудженні, відбувається двома шляхами: власне випромінювання матриці CsI ($\lambda_{\max}=305$ нм) і дефектне свічення в вигляді смуги з $\lambda_{\max}=440$ нм. Можна припустити, що дефектне свічення пов'язане з наявністю Cl^- -вмісних дефектів в кристалі CsI-1 мол.% PbCl₂, тому що в СРЛ кристалів CsI- 1 мол.% PbI₂ та CsI-1 мол.% PbBr₂, де йони Cl^- відсутні, смуга з $\lambda_{\max}=440$ нм не реєструється (див. рис.24, крива 2 та рис.21б).

Одночасне активування матриці CsI аніонною домішкою Cl^- і катіонною Pb^{2+} (кристал CsI-PbCl₂) або лише катіонною домішкою Pb^{2+} (кристал CsI-PbI₂) приводить до різкого скорочення інтенсивності випромінювання (див. рис.24, криві 1, 2, 3) та часу випромінювальної релаксації екситоноподібного свічення матриці з $\lambda_{\max}=305$ нм (вставка на рис.24). Для CsI характерні часи загасання 6,7 та 24,9 нс, а для CsI-1мол.% PbCl₂ більш повільна компонента загасання зникає. Таке скорочення часу випромінювальної релаксації вказує на захоплення власних електронних збуджень, які виникають в матриці CsI при збудженні рентгеновською радіацією.

Цікаві результати по дослідженню структури домішкових агрегатів отримані для кристала CsI-0,25мол.% PbCl₂ при використанні синхротронного випромінювання.

Спектри люмінесценції, збуджені в області прозорості матриці CsI співпадають з такими, отриманими при збудженні рентгеновською радіацією.

Спектри люмінесценції кристалів CsI-0,25 мол.% PbCl₂ при $T=10$ і 275 К, збуджені в області остовно-валентних переходів ($\lambda_{36}=80$ нм ($E_{36}=15,4$ еВ)) представлені на рис.25 а,б.

Довгохвильовий максимум з $\lambda_{\max}=445$ нм може бути проінтерпретований, як вказано вище, із утворенням свинцевовмісного агрегата типу мікрочистала Cs_4PbI_6 . На це вказує характерний спектр збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=445$ нм, приведений на рис.20.

Короткохвильові смуги з $\lambda_{\max}=240$ і 270 нм співпадають із спектральним положенням смуг ОВЛ кристала CsCl. Специфічна структура спектра збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=270$ нм в енергетичному діапазоні $12,5 \text{ eV} < E_{36} \leq 18 \text{ eV}$ зареєстрованому при $T=275$ К (рис.26) без сумніву дозволяє ідентифікувати смуги люмінесцен-

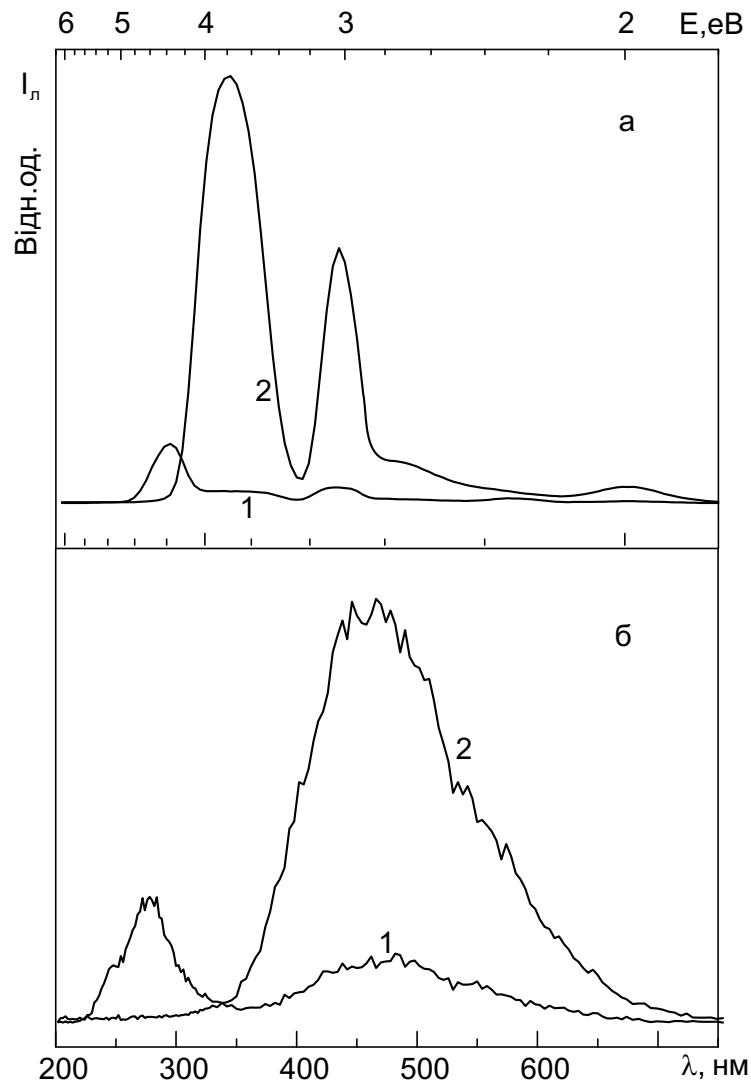


Рис. 25. Швидка (1) та повільна (2) компоненти в спектрі люмінесценції кристала CsI-0,25 мол.% PbCl₂ при T=10 (а) і 275(б)К. Умови реєстрації: для швидкої компоненти $\Delta t=5$ нс, $\delta t=0$ нс; для повільної компоненти $\Delta t=50$ нс, $\delta t=100$ нс.

ції з $\lambda_{\max}=240$ і 270 нм як смуги ОВЛ домішкових агрегатів типу мікрочисталів CsCl, утворених в кристалі CsI-0,25 мол.% PbCl₂.

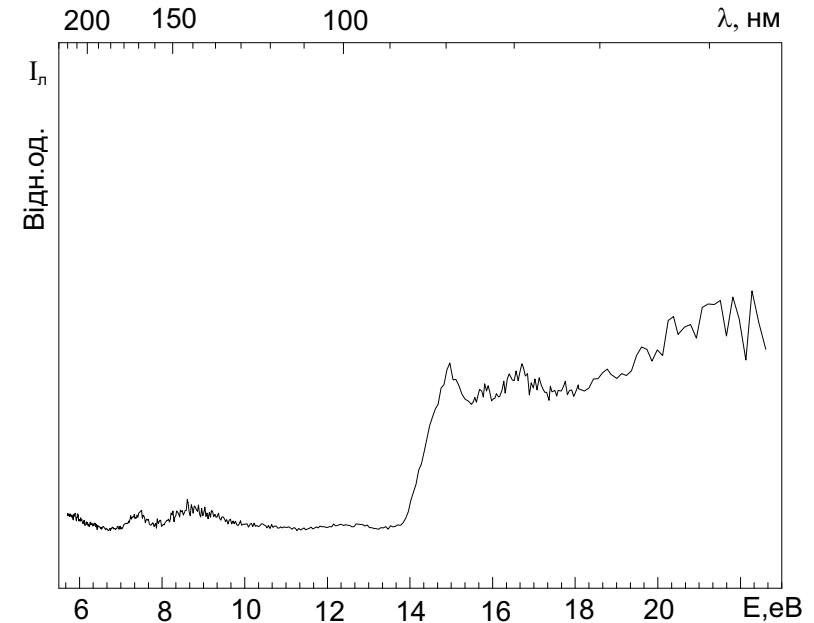


Рис. 26. Спектр збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=270$ нм кристала CsI-0,25 мол.% PbCl₂. T=275К.

Час загасання τ смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=270$ нм кристала CsI-0,25 мол.% PbCl₂ рівний 1,3 нс, що також підтверджує припущення про утворення домішкового агрегата типу мікрочистала CsCl, диспергованого в кристалі CsI-0,25 мол.% PbCl₂.

Аналогічне явище кластерування молекул з утворенням домішкових агрегатів у вигляді мікрочисталів CsCl реєструвалося в кристалі CsI-0,5 мол.% CsCl.

На рис. 27 приведені спектри люмінесценції кристала CsI-0,5 мол.% CsCl, збудженого в енергетичному діапазоні остовно-валентних переходів ($\lambda_{36}=80$ нм ($E_{36}=15,4$ eV)), зареєстровані при T=10 і 300 К.

Специфічна структура спектра збудження смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=270$ нм кристала CsI-0,5 мол.% CsCl в енергетичному діапазоні $12,5 \text{ eV} < E_{36} \leq 18 \text{ eV}$, зареєстрованому при T=275 К (рис. 28)

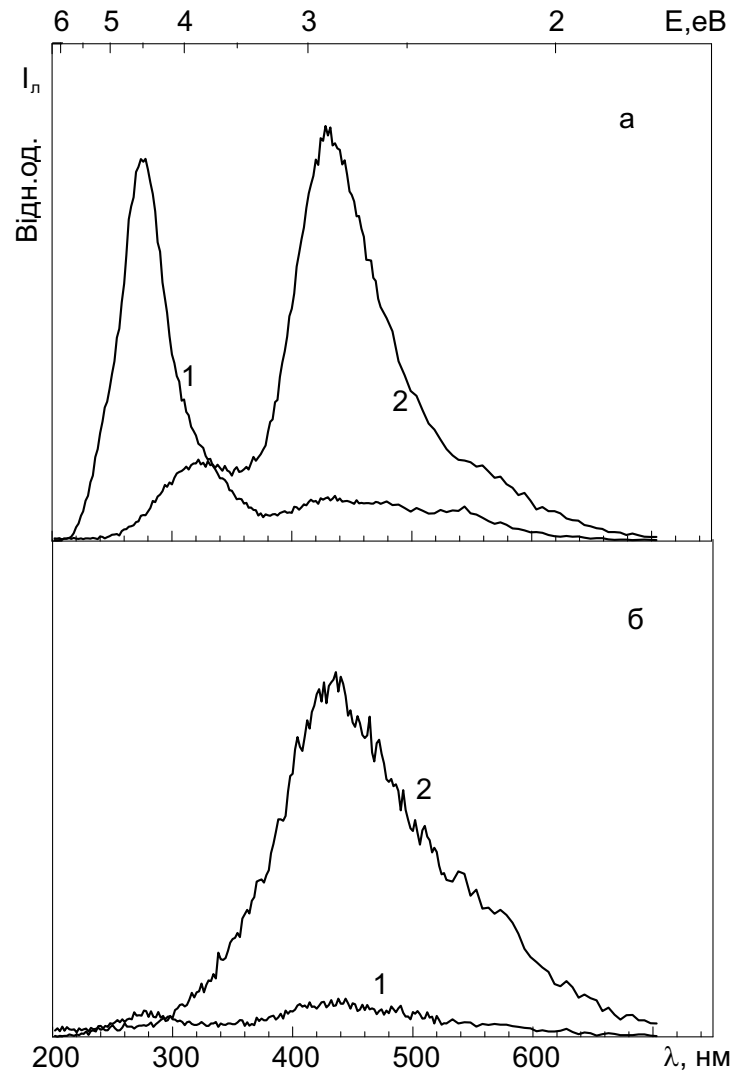


Рис. 27. Швидка (1) та повільна (2) компоненти в спектрі люмінесценції кристала CsI-0,5мол.% CsCl при $T=10$ (а) і 300 (б) К. Умови реєстрації для швидкої компоненти: $\Delta t=5$ нс, $\delta t=0$ нс; для повільної компоненти: $\Delta t=50$ нс, $\delta t=100$ нс.

дозволяє впевнено стверджувати про утворення домішкових агрегатів типу мікрокристалів CsCl в кристалі CsI-0,5 мол.% CsCl.

Крива кінетики загасання смуги люмінесценції кристала CsI-0,5мол.% CsCl з $\lambda_{\max}=270$ нм апроксимується експонентою з постійною $\tau=1,5$ нс. Такий час загасання характерний для ОВЛ. Таким чином кінетика загасання смуги люмінесценції з $\lambda_{\max}=270$ нм кристала CsI-0,5мол.% CsCl додатково підтверджує утворення домішкових агрегатів у вигляді мікрокристалів CsCl в кристалі CsI-0,5мол.% CsCl.

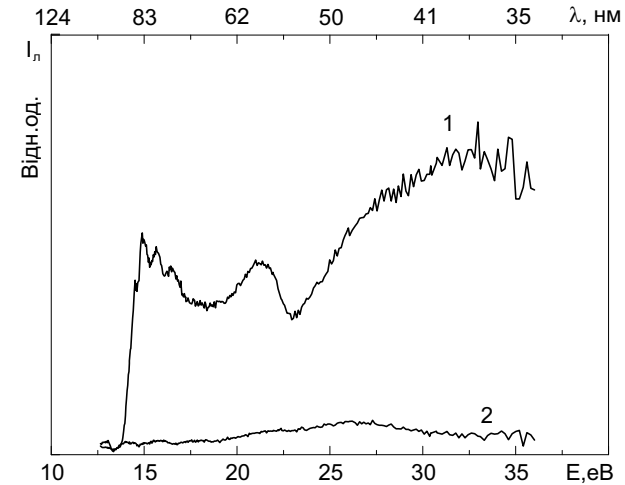


Рис. 28. Спектр збудження смуги люмінесценції кристала CsI-0,5 мол.% CsCl. $T=275$ К.

Отже, з наведених вище результатів видно, що активування матриці CsI 1 мол.% PbI₂ або PbBr₂ та відповідна температурна обробка приводить до утворення нанокристалів Cs₄PbI₆ і CsPbI₃. Появи CsPbI₃-подібної елементарної комірки сприяє рух катіонних і аніонних вакансій. Утворення нанокристалів Cs₄PbI₆ і CsPbI₃, диспергованих в матриці CsI, очевидно, супроводжується перебудовою локального оточення одних центрів Pb²⁺-v_c⁻, що знаходяться в матриці CsI. Наявність аніона Cl⁻ в кристалі CsI-0,25 мол.% PbCl₂ сприяє ефективному утворенню крім вказаних нанокристалів, ще й домішкових агрегатів у вигляді мікрокристалів CsCl.

8. Основні результати та висновки

1. Одиничні свинцеві центри $Pb^{2+}-v_c^-$ в кристалах $CsX-Pb$ ($X=Cl, Br, I$) ($C_{Pb}=0,1-1$ мол.%) агрегатизується у вигляді нанокристалів типу $CsPbCl_3$ і Cs_4PbCl_6 , в результатів тривалого ($t=20\div 100$ год) високотемпературного ($T=150\div 250^\circ C$) прогріву.
2. В області прозорості кристалів $CsCl-Pb$ здійснюється процес прямого збудження нанокристалів $CsPbCl_3$, диспергованих у матриці $CsCl$, з часом загасання ($\tau_f=0,15$ нс), меншим, ніж відповідний час для екситонної люмінесценції монокристала $CsPbCl_3$ ($\tau_f=0,5$ нс). Конкуруючим процесом є поглинання енергії збуджуючих квантів одиничними центрами $Pb^{2+}-v_c^-$ у матриці $CsCl$, що не агрегатизувалися в нанокристали $CsPbCl_3$.
3. В області поглинання одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ і зоназонних переходів основний механізм збудження люмінесценції нанокристалів $CsPbCl_3$ здійснюється шляхом перепоглинання випромінювання одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ з $\lambda_{max}=315$ нм і ОБЛ матриці $CsCl$ з $\lambda_{max}=240$ і 270 нм, що підтверджується появою відповідних параметрів в кінетиці загасання люмінесценції нанокристалів $CsPbCl_3$.
4. Короткохвильовий зсув максимуму випромінювання вільного екситона на $\Delta E=26$ меВ і скорочення основного часу загасання люмінесценції нанокристалів $CsPbCl_3$ в порівнянні з часом, характерним для монокристала $CsPbCl_3$, відбувається внаслідок реалізації квантово-розмірного ефекту.
5. Збільшення аніонного радіуса активатора PbX_2 ($X=Cl\rightarrow Br\rightarrow I$) в матриці $CsCl$ зменшує рухливість аніонної вакансії v_a^+ , що перешкоджає процесу агрегатизації одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ у нанокристали Cs_4PbCl_6 , $CsPbCl_3$.
6. Присутність аніонної домішки I^- в кристалі $CsCl-1$ мол.% PbI_2 сприяє температурній стабілізації люмінесценції одиничних $Pb^{2+}-v_c^-$ -центрів у матриці $CsCl$.
7. У нанокристалах $CsPbBr_3$, які утворюються при активуванні кристалів $CsBr$ галоїдними сполуками PbF_2 та $PbCl_2$, квантово-розмірний ефект проявляється більш чітко, ніж в кристалах $CsBr$, активованих $PbBr_2$ та PbI_2 . Таке явище пояснюється зменшенням величини гідростатичного тиску, якого зазнають

нанокристали $CsPbBr_3$ зі сторони матриці $CsBr$, у випадку присутності іонів F^- або Cl^- в матриці $CsBr$.

8. Випромінювальна релаксація високоенергетичних електрон-діркових пар кристала $CsBr-1$ мол.% $PbBr_2$ при імпульсному рентгенівському збудженні відбувається шляхом випромінювального розпаду синглетних і триплетних автолокалізованих екситонів матриці $CsBr$ та нанокристалів Cs_4PbBr_6 . Люмінесценція вільних екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$ не збуджується електрон-дірковими парами та відсутній перенос енергії від аніонних екситонів матриці до нанокристалів цього типу.
9. Випромінювальний центр у нанокристалах Cs_4PbI_6 , $CsPbI_3$, диспергованих у матриці CsI , являє собою кластер $[PbI_6]^{4-}$ з випромінювальним 3P_1 і метастабільним 3P_0 рівнями, які обумовлюють наявність швидкої і повільної компонент в кінетиці загасання власної люмінесценції нанокристалів. Люмінесценція цих свинцевомісних нанокристалів є більш температурно стійкою ($T_{гас} \approx 200$ К), ніж люмінесценція одиничних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$, диспергованих у матриці CsI .
10. Присутність аніонної домішки Cl^- в кристалі $CsI-0,25$ мол.% $PbCl_2$ приводить до утворення домішкових агрегатних фаз типу Cs_4PbI_6 , $CsPbI_3$, $CsCl$, диспергованих в матриці CsI .

Таким чином, продемонстрована можливість утворення свинцевомісних нанокристалів в кристалічних матрицях типу $CsCl$, хімічна формула яких є відмінною від формули активатора. Цим самим показано можливість утворення в паливовмісних лавоподібних матеріалах мікрокристалічних включень, хімічна формула яких може відрізнятися від оксидів домішок Al, Fe, Mg, Na, Zr, U . Одним із таких типів мікрокристалів є чорнобиліт $U_{1-x}Zr_xSiO_4$. Не виключено, що при подібному агрегатоутворенні оксидів домішок Al, Fe, Mg, Na, Zr, U можуть утворюватися мікрокристалічні включення, які характеризуються магнітними властивостями.

Автори висловлюють подяку А.С.Вдовичу за допомогу при оформленні даної роботи.

Література

1. Nikl M., Nitsch K., Polak K. et al. Optical properties of the Pb^{2+} -based aggregated phase in a $CsCl$ host crystal: Quantum-

- confinement effects // Phys. Rev. B. – 1995. - V.51, №8. - P.5192-5199.
2. Волошиновський А.С., Мягкота С.В., Левицький Р.Р., Вдович А.С. Агрегатування домішкових іонів як один із можливих механізмів утворення мікрокристалічних включень в лавоподібних паливовмісних матеріалах // Препринт ІФКС НАН України. ISMP-03-16U
 3. Екимов А.И., Онущенко А.А. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов // Физика и техника полупроводников. – 1982.- Т.16, №7. – С.1215-1219.
 4. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов // Физика и техника полупр. – 1998. – Т.38, №5. – С.513-522.
 5. Цехомский В.А. Фотохромные оксидные стекла // Физика и химия стекла. – 1978. – Т.4, №1. – С.3-21.
 6. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1958.- Т.35, №2. – С.479-492.
 7. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // Solid St.Commun.– 1985. -V.56. - P.921-924.
 8. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика и техника полупр. – 1982.- Т.16, №7. – С.1209-1214.
 9. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М., Физматгиз, 1963.
 10. - Hanamura Eiichi Rapid radiative decay and enhanced optical non-linearity of excitons in a quantum well // Phys.Rev.B. – 1988. - V.38, №2. - P.1228-1234.
 11. Itoh T., Furumiya M., Ikehara T. Size-dependent radiative decay time of confined excitons in CuCl microcrystals // Solid St. Commun.– 1990. -V.73, №7. - P.271-274.
 12. Ramsden J.J. Electron diffraction anomalies in small CdS clusters // J.Cryst. Growth. – 1987. -V.82, №3. - P.569-572.
 13. Shum K., Tang G.C., Junnarkar M.R., Alfano R.R. Electron-hole recombination lifetimes in a quasi-zero-dimensional electron system in GdS_xSe_{1-x} // Appl.Phys.Lett. – 1987. -V.51, №22. - P.1839-1841.
 14. Itoh T., Ywabuchi Y., Kataoka M. Study on the size and shape of CuCl microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement // Phys.St.Solidi B. – 1988.

- V.145, №2. - P.567-577.
15. Куліш М.Р., Кунець В.П., Лисиця М.П. Оптичні методи визначення параметрів нанокристалів у квазінульвимірних напівпровідникових структурах // Укр. фіз. журн. – 1996.- Т.41, №11-12. – С.1075-1081.
 16. Покутній С.І., Ковальчук В.В. Міжзонне поглинання світла в напівпровідникових нанокристалах // Укр. фіз. журн. – 1999.- Т.44, №9. – С.1160-1163.
 17. Блонський І.В., Бродин М.С., Малендевич Р.Р., Тельбіз Г.М., Турчак Р.М., Тхорик В.А., Сальников В.О. Особливості фотоакустичних спектрів дисперсної фази напівпровідників у різних діелектричних матрицях // Укр. фіз. журн. – 1998.- Т.43, №8. – С.954-958.
 18. Кунець В.П. Спектроскопія краю власного поглинання квантових точок А₂В₆ малих розмірів // ДАН України - 1999.- №9. – С.86-91.
 19. Wang Y., Herron N. Quantum-size effects on the excitation energy of CdS clusters // Phys.Rev. B. – 1990. - V.42, №11. - P.7253-7255.
 20. Екимов А.И., Эфрос Ал.А. Спектроскопические исследования квантово-размерного эффекта в полупроводниковых микрокристаллах // Неравновесные процессы в полупроводниках. Тематич. сб., Ленинград. – 1986. – С.66-106.
 21. Itoh T., Iwabuchi Y. Size-quantized excitons in microcrystals of cuprous halides embedded in alkali-halide matrices // Phys.St.Solidi B. – 1988. -V.146, №2. - P.531-543.
 22. Куліш Н.Р., Кунець В.П., Лисиця М.П., Малыш Н.И. Эволюция спектров поглощения при переходе от объёмных к квантово-размерным кристаллам CdS_xSe_{1-x} // Укр.физ.журн.– 1992.- Т.37, №8. – С.1141-1146.
 23. Ткач М.В., Головацький В.А., Войцехівська О.М. і інш. Спектри електронів і дірок у сферичних наногетероструктурах // Журн.фіз.досл.-2000.-т.4, №3.-с.342-349.
 24. Ткач М.В., Головацький В.А. Час життя електронних та діркових квазістаціонарних станів в сферичній наносистемі □-HgS/□-CdS/□-HgS // Укр.фіз.журн.-2000.-т.45, №8.-с.972-975.
 25. Vogelsand H., Husberg O., Kohler U. et ol Exciton self-trapping in AgCl nanocrystals //Phys.Rev.B.-2000.-V.61, №3.-P.1847-1852.
 26. Баранов П.Г., Романов Н.Г., Храпцев В.А. и др. Кристаллы КСl с примесями серебра : от точечных дефектов к ориентировочным микрокристаллам AgCl в кристаллической матрице. // Физ. тверд. тела.-2000.-т.42, в.12.-С.2166-2170.

27. Kang J.G., Cusso F., Belliveau T.F. and Simkin D.J. Emission spectra and decay kinetics of the A-Band emission from Pb^{2+} centers in KCl and KI single crystals // J.Phys. C.- 1985.-V.18. – P.4753-4765.
28. Mugenski E. and Damm J.Z. On the 420nm emission band in Pb^{2+} -doped KCl crystals // Phys.Status Solidi(b). – 1977. - V.80. – K59-62.
29. Benci S., Capelletti R., Fermi F., Manfredi M., Damm J.Z., Mugenski E. Spectral and time decay analysis of the photoluminescence induced by Suzuki-like inclusions in KCl-Pb // J. luminescence. – 1979.-V.18/19, No1.- P.341-344.
30. Pathak N.L. and Sen S.C. Effect of Luminescence Centres on Optical Absorption, Excitation and Fluorescence Spectra of CsCl: Pb // Indian. J. Pure and Appl. Phys.-1975. - V.13. - P.288-291.
31. Radhakrishna S., Pande K.P. Lead centers in cesium halides // Phys. Rev. B. – 1973. - V.7, No1. – P.424–431.
32. Aceves R., Babin V., Flores M. Barboza., Fabeni P., Mihokova E., Nagirnyi V., Nikl M., Nitsch K., Pazzi G.P., Salas R.P., Zazubovich S. Coexistence of the impurity and perturbed exciton levels in the relaxed excited state of CsCl:Pb crystal // J.Phys.: Condens. Matter.-1998. - V.10. – P. 5449-5461.
33. Nagirnyi V., Stolovich A., Zazubovich S., et ol Peculiarities of the triplet relaxed –State structure and luminescence // J. Phys.: Condens. Matter.- 1995. - V.7. – P.3637-3653.
34. Mihokova E., Nagirnyi V., Nikl M., Stolovich A., Pazzi G.P., Zazubovich S., Zepelin V. Relaxed excited state structure and luminescence of thallium-doped caesium chloride and bromide // J.Phys.:Condens.Matter.-1996. - V.8. – P.4301-4314.
35. Myagkota S., Gloskovsky A., Stefanskii I., Mel'nik O. Luminescence characteristics of CsPbCl₃ single – and nanocrystals // Func. Mater. – 2002. – V.6, No2. P.-128-134.
36. Волошиновський А.С., Михайлик В.Б., Мягкота та ін. Екситонна люмінесценція іонних напівпровідників CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) // Укр. фіз. журн. – 1993. – Т.38. – С.1012-1016.
37. Nikl M., Mihokova E., Nitsch K et al. Photoluminescence and decay kinetics of CsPbCl₃ single crystals // Chem.Phys.Lett. – 1994. - V.220. - P.14-18.
38. Pashuk И.П., Волошиновский А.С., Вишнеvский В.Н., Пидзырайло Н.С., Беликович Б.А., Рудь Н.А. Электронные состояния монокристаллов CsPbCl₃ и CsPbBr₃ // Укр. физ. журн. – 1981.- Т.26, №5. – С.827-831.
39. Амитин Л.Н., Анистратов А.Т., Кузнецов А.И. Об электронной

- структуре и оптических свойствах перовскита CsPbCl₃ в области фундаментального поглощения // Физ. тверд. тела.– 1979.- Т.21, в.12. – С.3535-3541.
40. Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovsky A., Zazubovich S., Zimmerer G. Luminescence of CsPbCl₃ nanocrystals dispersed in a CsCl crystal under high-energy excitation // Phys. Stat. Sol. B. – 2001. - V.225, №2. – P.257-264.
41. Ибрагимов К., Фрорип А.Г., Янсон Н.А. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений в кристаллах CsCl // Физ. тверд. тела – 1992.- Т.34, вып.10. – С.3161-3169.
42. Мягкота С.В. Спектры рентгенолюминесценции Pb^{2+} -агрегатов в кристаллах CsX (X=Cl, Br, I) // Опт. и спектр. – 1999. - Т.87, №2. – С.311-315.
43. Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovsky A., Zazubovich S. Luminescence of CsPbCl₃ nanocrystals dispersed in a CsCl crystal under high-energy excitation // HASYLAB Annual report. – 2000. - P. 2550.
44. Myagkota S.V., Gloskovsky A.V., Stefanskii I.V., Garapyn I.V., Gaba V.M. X-ray and photoluminescence of Pb-based microcrystals dispersed in CsCl and CsI matrix // Abstracts of the fifth international conf. On inorganic scintillators and their applications (SCINT99). – Moscow (Russia). – 1999. – P.94.
45. Nikl M., Mihokova E., Nitsch K. Photoluminescence and decay kinetics of Cs₄PbCl₆ single crystals // Sol.Stat.Commun. –1992.- V.84, №12.-P.1089-1094.
46. Nitsch K., Dusek M., Nikl M., Polak K. and Rodova M. Ternary alkali Lead Chlorides: Crystal Growth, Crystal Structure, Absorption and Emission Properties // Prog. Cryst. Growth and Charact. – 1995.-V.30.-P.1-22.
47. Haupt H.I., Heidrich K., Kunzel H., Maucrsberger P., Kristallzucht, Structurbesicht und optische Eigenschaften der Alkalitrihalogenoplumbate M[PbX₃] // Z. Phys. Chem. 1978. H110, №1, P.63-73.
48. Гаврилов В.В., Гектин А.В., Щиран Н.В., Чаркина Т.А. Быстрая ультрафиолетовая люминесценция кристаллов CsI // Опт. и спектр. – 1989. - Т.66, №5. – С.961-964.
49. Мягкота С.В., Глосковский А.В., Габа В.М., Волошиновский А.С., Стефанский И.В. Рентгенолюминесценция Рb-содержащих микрокристаллов, диспергированных в матрице CsCl // Журн. прикл. спектр. – 2000. - Т.67, №4. – С.480-482.
50. Антонив И.П., Гарашин И.В., Цаль Н.А. Области существования твердых растворов замещения CsBr_xI_{1-x} // Изв. АН СССР. Не-

- орг. матер. – 1988. - Т.24. – С.1749-1751.
51. Lynch D.W. Diffusion and ionic conductivity in cesium bromide and cesium iodide // *Phys. Rev.* – 1960. - V.118. - P.468-473.
 52. Nikl M., Nitsch K., Polak K. et al. Quantum size effect in the excitonic Luminescence of CsPbX₃ – like quantum dots in CsX (X=Cl,Br) single crystal host. // *I.Lumin.* – 1997.-V.72-74. - P.377-379.
 53. Nikl V., Nitsch M., Mihokova E. et al. Luminescence of CsPbBr₃ – like quantum dots in CsBr single crystals. // *Physika E.* – 1999. – V.4. – P.323-331.
 54. Nitsch K., Hamplova V., Nikl M. et al. Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals growth and emission properties // *Chem.Phys.Lett.*-1996.-v.258.-p.518-522.
 55. Myagkota S., Gloskovsky A., Voloshinovskii A., Govor M., Khapko Z. Luminescence of Pb-based microcrystals dispersed in CsI matrix // *Functional Materials.* – 2000. -V.7, №4(2). - P.774–777.
 56. Babin V., Fabeni P., Minokova E. et al. Luminescence of Cs₄PbBr₆ Aggregates in As-Grown and in Annealed CsBr : Pb Single Crystals // *Phys. Stat. Sol.(b).* –2000. – V.219. – P.205-214.
 57. Мягкота С.В., Глосковський А.В., Стефанський І.В., Гарапин І.В., Габа В.М. Спектрально-люмінесцентні характеристики Рb-вмісних агрегатів, диспергованих у матриці CsBr // *Журн. фіз. досл.* – 2002. Т.6, №2. С.8-11.
 58. Волошиновський А.С., Мягкота С.В., Глосковський А.В. Люмінесцентно-кінетичні властивості Рb-вмісних мікрочисталів, диспергованих у матрицях AI (A=Cs, Rb, K) // *Журн. фіз. досл.* – 2000. - Т.4, №3. – С.335-341.
 59. Asada H. Dielectric Relaxation of CsBr: Pb²⁺ Crystal // *J.Phys. Soc. Jap.* – 1990.- V.59, №7. – P.2528-2531.
 60. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений. - Новосибирск, 1981.
 61. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт, 1969.
 62. Aceves R., Babin V., Barbosa Flores M. et al. Spectroscopy of CsPbBr₃ quantum dots in CsBr: Pb crystals // *I.Lumin.*- 2001.- V.93. – P.27-41.
 63. Voloshinovskii A.S., Mikhailik V.B., Rodnyi P.A., Pidzyrailo N.S. Core-valence luminescence in crystals on based CsBr // *Phys. Solid Stat.* – 1992. Vol.34, – P.681-685.
 64. Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Пидзырайло Н.С. и др.

- Спектрально-кинетические параметры быстрой рентгенолюминесценции кристаллов CsI // *Журн. прикл. спектр.* – 1992. – Т. 56, №5-6. - С.810-814.
65. Babin V., Fabeni P., Nikl M. et al. Luminescent CsPbI₃ and Cs₄PbI₆ Aggregates in Annealed CsI:Pb Crystals // *Phys. Stat. Sol (b).* – 2001. V.226, №2. – P.419-428.
 66. Myagkota S., Gloskovsky A., Voloshinovskii A., Govor M., Khapko Z. Luminescence of Pb-based microcrystals dispersed in CsI matrix // *Functional Materials.* – 2000. -V.7, №4(2). - P.774–777.
 67. Беляев И.Н., Шургинов Е.А., Кудряшов Н.С. Термографическое исследование двойных систем AI-BI₂ // *Журн. неорг. химии.* - 1972. - Т.17, №10. - С.2812-2815.
 68. Shiran N.V. Luminescence excitation spectra of mixed CsI based crystals // *Functional Materials.* – 1997. -V.4, №1 - P.38–40.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Анатолій Степанович Волошиновський
Степан Васильович Мягкота

АГРЕГАТУВАННЯ ДОМШКОВИХ ІОНІВ СВИНЦЮ В КРИСТАЛІЧНИХ
СТРУКТУРАХ ТИПУ CsCl

Роботу отримано 31 липня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені