

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ**

**БУКІВСЬКИЙ
АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ**

УДК 538.958, 538.915, 535.354,
535.354, 535.372

**ПРИРОДА ТА КІНЕТИКА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbCdI_2**

Спеціальність 01.04.07 – Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико – математичних наук

Київ 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Гнатенко Юрій Павлович,
Інститут фізики НАН України,
завідувач відділу оптики та спектроскопії кристалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Братусь Віктор Якович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова,
провідний науковий співробітник відділу оптики і
спектроскопії;

доктор фізико-математичних наук, професор
Кондратенко Сергій Вікторович,
Київський Національний Університет
імені Тараса Шевченка
професор кафедри оптики.

Захист відбудеться « 25 » жовтня 2018 року о 14:30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою Україна, 03028, м. Київ, проспект Науки 46.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики НАН України за адресою: Україна, 03028, м. Київ, проспект Науки 46.

Автореферат розісланий « 21 » вересня 2018 року.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради

Чумак О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження нових перспективних матеріалів для розробки детекторів іонізуючого випромінювання, зокрема X- та γ -променів, займає важливе місце серед завдань сучасної фізики твердого тіла, хімії та матеріалознавства. Серед усіх типів детекторів (газонаповнені детектори, каналні помножувачі, тощо) слід виділити напівпровідникові сцинтиляційні детектори, в яких відбувається пряме перетворення енергії радіаційного випромінювання у видиме світло. Це зумовлює низку переваг напівпровідникових кристалів, на основі яких розробляються сцинтилятори даного класу. Зокрема це стосується відносної простоти та дешевизни отримання таких матеріалів, можливості візуалізації X-випромінювання в реальному часі, простоти виготовлення сцинтиляційних шарів матеріалу, використання відносно дешевих оптоелектронних приладів для створення на їх основі детекторів іонізуючого випромінювання для отримання зображень різного типу об'єктів. Крім того, напівпровідникові матеріали мають високу швидкодію, а у випадку гетерогенних напівпровідникових твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, як буде показано далі, ще і високу радіаційну стійкість.

Отже, проведення досліджень нового типу сцинтиляційних матеріалів відкриває можливість розробки ефективних детекторів X- та γ -променів, придатних для візуалізації біомедичних та промислових об'єктів. Такий важливий параметр сцинтиляційного матеріалу як швидкодія суттєво залежить від наявності у ньому власних та домішкових дефектів, що впливають на його електронні властивості. Встановлення природи механізмів, що визначають люмінесценцію сцинтиляційного матеріалу дає можливість оптимізувати інтенсивність та час затухання його свічення. Слід також зазначити, що природа люмінесценції будь-яких напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів залишається недостатньо вивченою. Існує ряд процесів випромінювальної рекомбінації, пов'язаних з наявністю дефектів різного типу в згаданих матеріалах, яким властиві різні часи життя збуджених станів.

Серед напівпровідникових матеріалів кристали PbI_2 належать до досить перспективних сцинтиляційних матеріалів, які разом з іншими кристалами такого типу (HgI_2 , CdI_2) вже широко використовуються для розробки сцинтиляційних детекторів. Це спричинено наявністю широкої забороненої зони (2.53 eV для об'ємних кристалів PbI_2) та великої енергії зв'язку екситонів (63 meV), а також електронними властивостями таких кристалів, що зумовлюють високу ефективність свічення. Покращення електронних властивостей кристалів PbI_2 має значну перспективу підвищення ефективності їх люмінесценції. Недоліком таких матеріалів є те, що вони потребують криогенного охолодження. В зв'язку з цим

дослідженню оптичних властивостей як чистих, так і легованих кристалів йодистого свинцю присвячена значна кількість робіт.

Важливою особливістю досліджених в дисертації твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, на відміну від кристалів чистого PbI_2 , є прояв їх інтенсивної фотолюмінесценції (ФЛ) та люмінесценції при збудженні Х-променями (ХЛ), а також короткий час її затухання при кімнатній температурі. Це дає можливість уникнути необхідності криогенного охолодження детекторного матеріалу, що суттєво спрощує експлуатацію сцинтиляційних детекторів, виготовлених на основі таких матеріалів та зменшує вартість їх виготовлення.

Дослідження напівпровідникових наноструктурованих матеріалів з шаруватою структурою становлять значний фізичний інтерес, тому що невеликі нанокластери (НКЛ) з розміром в декілька нанометрів містять один або кілька кристалічних шарів. Тому такі наноматеріали за своїми фізичними властивостями схожі на низькорозмірні матеріали, які інтенсивно досліджуються у зв'язку з їх унікальними електронними властивостями та перспективою застосування в наноелектроніці.

Розробка нових наноструктурованих матеріалів, придатних для використання в сучасній оптоелектроніці, вимагає визначення механізмів випромінювальної рекомбінації носіїв заряду в них. В нашому випадку важливим є встановлення ролі квантово-розмірних станів, а також глибоких рівнів для областей кристала субмікронного і мікронного розмірів та присутності в них НКЛ різних розмірів. Проте, така інформація для гетерогенних твердих розчинів типу $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ є вкрай недостатньою. Також залишається маловивченою природа центрів випромінювальної рекомбінації в згаданих напівпровідникових сцинтиляційних матеріалах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики Національної академії наук України в рамках наукових тем № 1.4. В/171 “Спектроскопічні дослідження електронних і структурних властивостей перспективних напівпровідникових кристалів групи A^2B^6 та кристалів з шаруватою структурою.”, номер державної реєстрації 0113U001673, № 1.4. В/194 “Дослідження природи структурних і домішкових дефектів, механізмів та динаміки рекомбінаційних процесів в розупорядкованих напівпровідникових матеріалах.”, номер державної реєстрації 0118U003379 та № 1.4. ВЦ/188 “Фундаментальні процеси, що визначають властивості новітніх фізичних об'єктів та матеріалів для електроніки, оптоелектроніки, фотоніки та спінтроніки.”, номер державної реєстрації 0117U002612.

Мета роботи і завдання досліджень. Метою роботи було експериментальне дослідження оптичних властивостей, насамперед фото- та Х-люмінесценції,

гетерогенних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, встановлення природи такої люмінесценції та механізмів випромінювальної рекомбінації, що її зумовлюють, дослідження кінетичних властивостей окремих смуг ФЛ та часів життя збуджених станів, що визначають таке свічення.

Для досягнення мети роботи поставлені такі **завдання**:

- Експериментально дослідити морфологію поверхні, встановити кореляцію між композитним складом твердих розчинів та інтенсивністю їх люмінесценції, виявити особливості кристалічної структури твердого розчину PbCdI_2 .
- Дослідження та аналіз спектрів ФЛ із розділенням у часі (РЧ) таких твердих розчинів та встановлення динаміки екситонних процесів, що відбуваються в них.
- Експериментальне дослідження температурної еволюції спектрів ФЛ та встановлення температурної залежності параметрів окремих смуг ФЛ таких як енергетичне положення їх максимуму, напівширина, інтегральна інтенсивність, відносний внесок окремої смуги в загальну інтегральну інтенсивність ФЛ.
- Дослідження та аналіз спектрів ХЛ, температурної залежності її інтенсивності та оцінка радіаційної стійкості твердих розчинів PbCdI_2
- Експериментальне дослідження кінетики інтенсивності окремих смуг, що формують спектр ФЛ твердих розчинів PbCdI_2 , їх аналіз та встановлення часів життя відповідних збуджених станів, що пов'язані зі смугами ФЛ.

Об'єкт дослідження – гетерогенні напівпровідникові тверді розчини $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ та механізми формування їх люмінесценції при збудженні квантами світла видимого та Х-діапазону.

Предмет дослідження – формування збуджених станів різної природи в шаруватих напівпровідниках PbCdI_2 , їх динаміка та кінетика випромінювальної рекомбінації.

Методи дослідження: Спектроскопія ФЛ із РЧ, дослідження температурної залежності спектрів стаціонарної ФЛ, дослідження кінетичних залежностей окремих смуг ФЛ, сканувальна електронна мікроскопія, дослідження спектрів дифракції Х-променів, спектроскопія фотопровідності, спектроскопія фотодифузійного струму та енергодисперсійна спектроскопія Х-променів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше були отримані такі результати:

1. Встановлено, що гетерогенні напівпровідникові тверді розчини $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ проявляють інтенсивну ФЛ, а також Х-люмінесценцію при кімнатній температурі.
2. Розроблено та запропоновано модель випромінювальних рекомбінаційних процесів в таких твердих розчинах на основі аналізу результатів досліджень температурної залежності параметрів окремих смуг ФЛ. Встановлено природу оптичних переходів, що формують окремі смуги люмінесценції та побудовано

енергетичну діаграму збуджених рівнів, що властиві гетерогенним твердим розчинам $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$.

3. Встановлено природу Х-люмінесценції в таких кристалах на основі результатів досліджень спектрів ХЛ при низьких та кімнатній температурах; знайдена залежність інтенсивності свічення від температури та часу опромінення. Показано, що механізми ХЛ є подібними до механізмів ФЛ із певними відмінностями, які зумовлені суттєвою різницею енергії квантів цих двох типів збуджуючого випромінювання.

4. На основі результатів досліджень кінетики інтенсивності сигналу окремих смуг ФЛ та їх математичного аналізу встановлено часи життя і швидкість рекомбінації збуджених станів, які властиві гетерогенним твердим розчинам PbCdI_2 , в результаті випромінювальної рекомбінації яких формується люмінесценція цих матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Показано, що властива гетерогенним твердим розчинам $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ інтенсивна фото- та Х-люмінесценція відкриває можливість використання цих матеріалів для виготовлення на їх основі вискоефективних сцинтиляційних детекторів Х- та γ -випромінювання, які не потребують охолодження і можуть працювати при кімнатній температурі.

2. Встановлення природи ФЛ гетерогенних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ та відповідних випромінювальних рекомбінаційних процесів дозволило визначити шляхи покращення їх сцинтиляційних властивостей. Серед них: інтенсивність свічення, радіаційна стійкість та швидкодія. Встановлено, що при незначному охолодженні таких кристалів можна досягти значного підсилення інтенсивності свічення. Так, наприклад, охолодження до -30°C (використовуючи термоелектричні елементи, а не кріорідини) зумовлює збільшення інтенсивності Х-люмінесценції майже вдвічі. Показано, що збільшення кількості НКЛ PbI_2 малих розмірів призводить до підвищення інтенсивності випромінювання, а зменшення їх розміру – до підвищення інтенсивності випромінювання та радіаційної стійкості таких матеріалів.

3. Проведені дослідження концентраційної залежності інтенсивності сигналу ФЛ дозволили встановити концентрацію компонент складу гетерогенного твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, що є близькою до оптимальної. Показано, що при значенні параметру x близько 0.7 інтенсивність свічення експериментальних зразків є максимальною.

4. Проведені дослідження кінетики затухання сигналу окремих смуг ФЛ гетерогенних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ показали, що оптичний відгук таких напівпровідників є швидким, а пристрої, що можуть бути виготовлені на їх основі – швидкодіючими. Враховуючи прояв інтенсивної Х-люмінесценції таких

матеріалів при кімнатній температурі, показано, що гетерогенні напівпровідники $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ є перспективними матеріалами для виготовлення на їх основі високоефективних швидкодіючих та неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів X- та γ -випромінювання.

Особистий внесок здобувача полягає в підготовці експериментальних зразків до вимірів, проведення експериментальних досліджень, а саме: спектрів ФЛ із РЧ при кімнатній температурі, температурної залежності стаціонарних спектрів ФЛ в діапазоні температур від 4 К до 150 К та кімнатній температурі, кінетичних властивостей окремих смуг, що формують спектр ФЛ. Здобувачем теоретично проаналізовано результати експериментальних досліджень з використанням математичних методів та спеціалізованого програмного забезпечення, а саме: проаналізовано окремі спектри ФЛ при дослідженні їх температурної залежності, проведено розклад на окремі компоненти (смуги) та встановлено температурну залежність параметрів цих смуг (енергетичне положення максимуму інтенсивності, напівширина та інтегральна інтенсивність); проведено математичний аналіз кінетичних залежностей інтенсивності сигналу ФЛ окремих смуг та встановлено часи життя відповідних рекомбінаційних процесів. Здобувач брав активну участь в обговоренні результатів експериментальних досліджень, побудові на їх основі теоретичної моделі випромінювальних рекомбінаційних процесів та підготовці матеріалів для подальшої публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і виступів на міжнародних наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях:

- XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals", 20 - 25 September 2017 Kyiv, Ukraine
- 4th International research and practice conference NANO-2016, August 24 - 27, 2016, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine
- VII International Conference for Young Scientists, Low Temperature Physics, June 6–10, 2016, Kharkiv, Ukraine
- International Meeting Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4) October 12 – 16, 2015, Uzhgorod, Ukraine
- на підсумковій науковій конференції ІФ НАНУ в 2018 р.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, у тому числі 5 статей у фахових міжнародних наукових журналах та 12 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона викладена на 123 сторінках та містить 48 рисунків, 4 таблиці і список літературних джерел (130 найменувань).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставляться задачі для її досягнення, описуються використані методики дослідження напівпровідникових матеріалів, відзначається наукова новизна та практичне значення результатів проведених досліджень.

У **першому розділі** зроблено огляд літератури та стан сучасного рівня розвитку даного напрямку досліджень та розглянуто методики експериментальних досліджень, що використовувалися в роботі; наведені загальні відомості про шаруваті напівпровідникові матеріали, включаючи їх кристалічну та енергетичну структуру, збуджені стани та рекомбінаційні процеси, що змінюють їх заселеність; представлено огляд найбільш відомих сцинтиляційних матеріалів та їх основних властивостей; розглянута кристалічна та енергетична структура матеріалів, що досліджувалися. Також описані методи виготовлення та експериментального дослідження властивостей гетерогенних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, зокрема методика вирощування кристалів, встановлення їх кристалічної структури, морфології поверхні та дослідження їх люмінесцентних властивостей.

У **другому розділі** приведені результати досліджень особливостей кристалічної структури твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, морфології поверхні кристалів за допомогою скануючої електронної мікроскопії, відомості щодо локального елементного складу та його зв'язку з інтенсивністю катодолюмінесценції для окремих областей поверхні кристала. Представлено результати дослідження спектрів ФЛ із РЧ гетерогенних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$, їх аналізу та встановлення особливостей динаміки екситонних процесів, а також інших рекомбінаційних процесів, що властиві цим матеріалам.

Дослідження морфології поверхні об'ємних твердих розчинів PbCdI_2 методами СЕМ-мікроскопії (рис. 1) показали, що вони є об'ємними наноструктурованими матеріалами, що містять НКЛ PbI_2 різних розмірів (від одиниць до сотень нм) в матриці CdI_2 .

Встановлено, що такі НКЛ PbI_2 природним чином утворюються під час формування твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Дослідження спектрів дифракції Х-променів показали присутність фаз PbI_2 4Н-політипу та CdI_2 4Н-політипу, а також PbI_2 - та CdI_2 - фази 2Н-політипів.

Встановлено, що металеві включення атомів Pb або Cd в твердому розчині відсутні. Отже, яскраві плями на СЕМ-зображенні твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$

відповідають виключно НКЛ PbI_2 різних розмірів. Наприклад, на рисунку 1 показані малі НКЛ (близько 10 нм) в зоні 1 та великі НКЛ (кілька сотень нм) або ж кристаліти субмікронних розмірів у зоні 2.

З метою дослідження динаміки екситонів різної природи в шаруватих НКЛ PbI_2 були проведені вимірювання та аналіз спектрів ФЛ із РЧ при кімнатній температурі, (рис. 2).

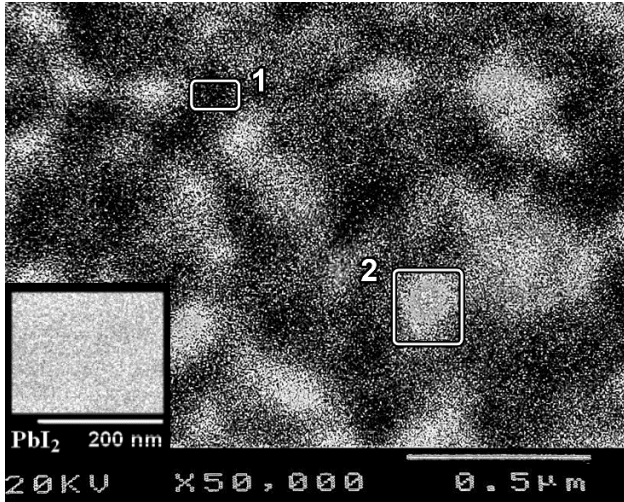


Рис. 1. СЕМ-зображення морфології поверхні твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($X=0.70$), отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A з використанням режиму зворотного розсіювання електронів.

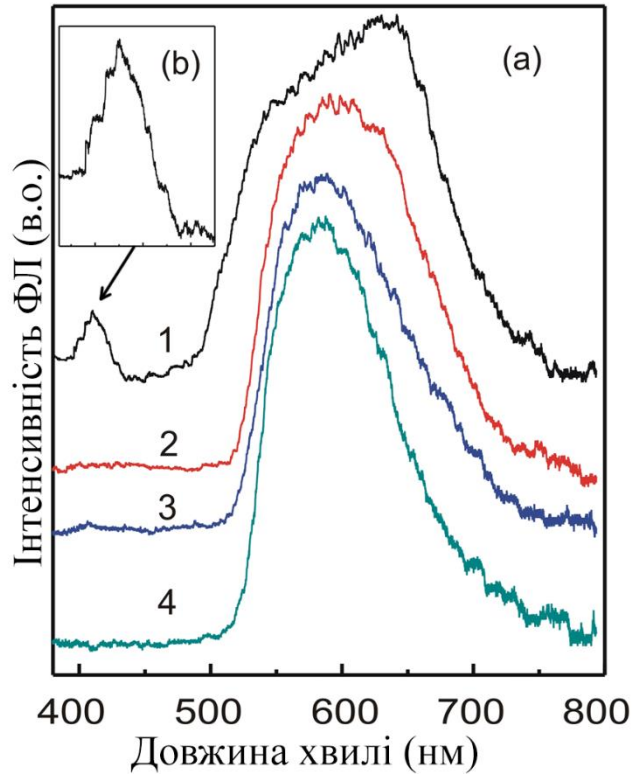


Рис. 2. (а) Спектри ФЛ з РЧ твердих розчинів PbCdI_2 . Криві 1-3 відповідають затримці у часі 0.7, 20 та 800 нс. відповідно. Крива 4 відповідає стаціонарному спектру ФЛ. (б) У вставці – спектр ФЛ вільних екситонів в НКЛ PbI_2 .

Структура смуги ФЛ, представленої на вставці рис. 2 b відображає випромінювання вільних екситонів в НКЛ PbI_2 різних розмірів. Було показано, що короткохвильове зміщення екситонних ліній ФЛ в результаті квантово-розмірного ефекту в малих НКЛ описується формулою:

$$E = \hbar^2 / 2\mu_{xy} \left[n_x^2 \pi^2 / L_x^2 + n_y^2 \pi^2 / L_y^2 \right] + \hbar^2 / 2\mu_z \left[n_z^2 \pi^2 / L_z^2 \right] \quad (1)$$

Аналізуючи величину синього зміщення енергії екситона в НКЛ PbI_2 з використанням рівняння 1, було визначено середні латеральні розміри L_{xy} для НКЛ при $L_z = 1.4$ нм (два шари) і $L_z = 2.1$ нм (три шари) та розподіл НКЛ за розмірами (рис. 3 (b)). Інтенсивна смуга на рис. 2 зумовлена ФЛ автолокалізованих екситонів (АЛЕ). Ці стани можуть існувати на розтягнутих

зв'язках Pb-I на поверхні НКЛ. Видно, що для $\tau_d = 0.7$ нс максимум смуги спостерігається приблизно при 630 нм. Напівширина смуги зменшується, а її положення зміщується в короткохвильову область до 585 нм протягом наступних 800 нс. Формування станів АЛЕ в НКЛ PbI_2 можна розглядати з використанням схематичної енергетичної діаграми в конфігураційних координатах, представленій на рис. 4 (а).

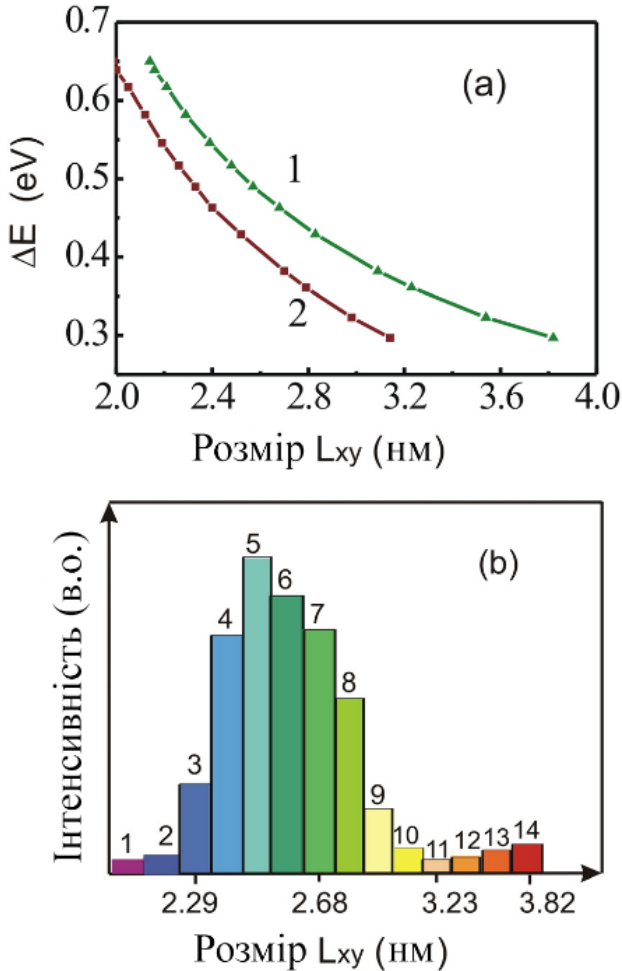


Рис. 3. (а) Залежність зміни енергії екситона від поперечного розміру НКЛ, отримана з використанням рівняння 1. (б). Гістограма розподілу розмірів НКЛ в $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ($X = 0.70$).

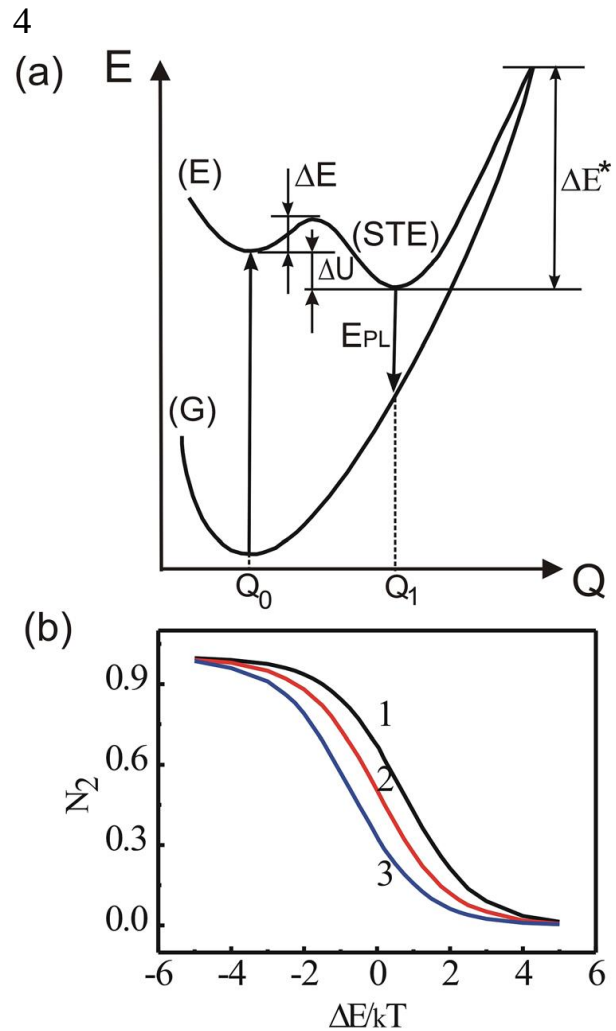


Рис. 4. (а) Схематична конфігураційна діаграма зв'язку Pb-I на поверхні НКЛ, яка показує збудження з основного стану (G) до екситонного стану (E) та ФЛ з АЛЕ до основного стану. (б) Залежність заселеності АЛЕ (STE) - стану (N_2) від температури.

Конфігураційна координата Q відповідає розтягуванню зв'язку Pb-I. Для Q_0 основний і перший збуджений стани є делокалізованими (внутрішня яма), а для $Q \geq Q_1$ електронно-діркова пара локалізована на одинарному зв'язку (зовнішня яма). Отримані результати показують, що стани АЛЕ в НКЛ PbI_2 є стабільними станами, тоді як екситонний стан E є метастабільним, тобто зовнішня яма глибша ніж внутрішня. При кімнатній температурі стани АЛЕ здебільшого формуються,

внаслідок термічної активації делокалізованих екситонів через бар'єр. Термічна активація делокалізованих екситонів для більших НКЛ до станів АЛЕ відбувається швидше, ніж для менших НКЛ. В стані теплової рівноваги при температурі T відносна заселеність між внутрішньою (N_1) і зовнішньою (N_2) ямами, визначається наступною функцією переносу:

$$N_2 = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{kT}} / \left[1 + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{kT}} \right] \quad (2)$$

На рисунку 4 (b) показана залежність N_2 від $\Delta U / kT$ при різних значеннях ω_1 / ω_2 . Видно, що $N_2 \approx 1$ для $\Delta U / kT \geq 5$. Оскільки в стаціонарному спектрі ФЛ проявляється тільки випромінювання АЛЕ, можна припустити, що заселеність внутрішньої ями була повністю перенесена в зовнішню яму. Отже, різниця енергії між двома ямами $\Delta U \geq 5 kT$, тобто для НКЛ, що спостерігаються в PbI_2 , стан АЛЕ дійсно є стабільним станом. Інший механізм перенесення заселеності з внутрішньої ями в зовнішню яму може відбуватися внаслідок квантово-механічного тунелювання через бар'єр ΔE , яке може бути ефективним при низьких температурах, коли механізм термічної активації дуже мало ймовірний. Тунелювання відбувається за участю двоямних коливань, тобто коливань у внутрішній і зовнішній ямах, для яких енергетичні рівні однакові. Показано, що для твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ при низькій температурі характерним є механізм квантового тунелювання.

У третьому розділі дисертації представлено результати досліджень температурної залежності спектрів стаціонарної ФЛ шаруватих твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$. Також тут представлено результати досліджень спектрів Х-люмінесценції таких кристалів, аналіз яких дозволив встановити природу такого свічення. Показано, що природа Х-люмінесценції є аналогічною до природи ФЛ із певними відмінностями, зокрема, наявністю перерозподілу інтенсивностей окремих смуг люмінесценції, що зумовлений значною різницею енергії збуджуючого випромінювання.

Дослідження температурної залежності спектрів стаціонарної ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ (рис. 5 (А)), та розкладання їх на окремі компоненти з подальшим дослідженням температурної залежності параметрів цих смуг (рис. 5 (В)) дозволило встановлено природу окремих смуг ФЛ та відповідних рекомбінаційних процесів. Встановлено, що загальний спектр люмінесценції цих матеріалів визначається внесками рекомбінаційного випромінювання вільних та зв'язаних екситонів (Е) у великих та малих НКЛ PbI_2 , автолокалізованих на поверхні малих НКЛ екситонів (АЛЕ), рекомбінації донорно-акцепторних пар (ДАП) за участі мілких (D1,D2) та глибоких (G1,G2) центрів структурних дефектів. Наприклад, при низьких температурах у короткохвильовій спектральній області випромінювання спостерігається вузька інтенсивна лінія ФЛ при 4947 Å

(2.508 eV), яка відповідає емісії екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах – D^0X -лінія.

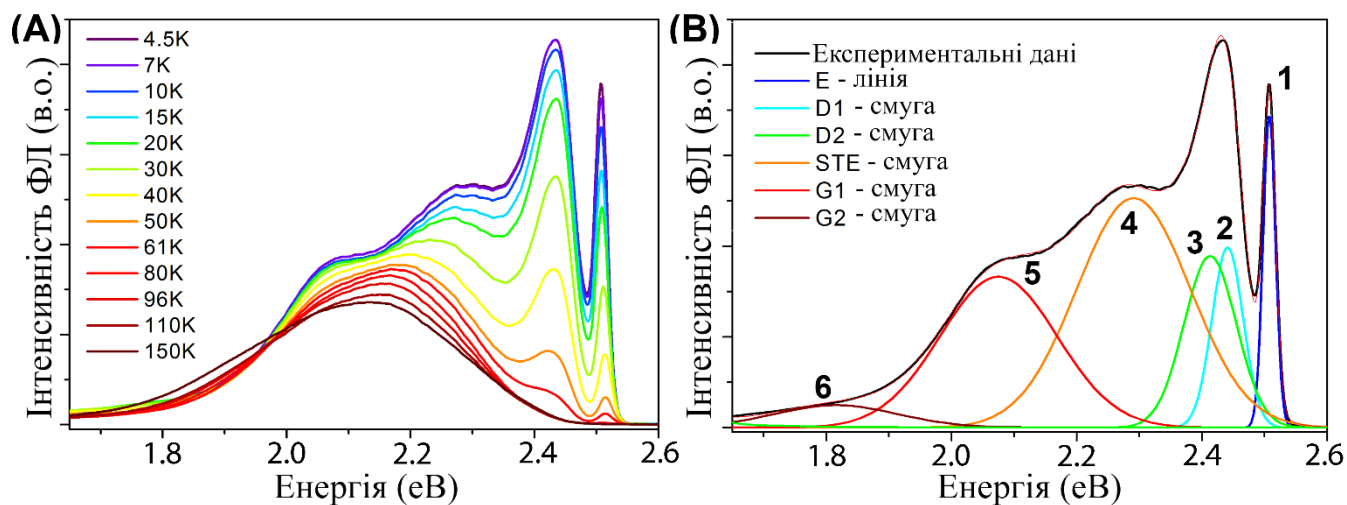


Рис. 5. Спектри ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ при різних температурах (А). Спектр ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x=0.70$) при 4,5 К. (В) Криві 1-6 відповідають смугам ФЛ: Е, D1, D2, АЛЕ, G1 і G2.

Температурні залежності енергетичного положення, ширини на половині висоти (напівширини) та інтегральної інтенсивності цієї лінії ФЛ вказує на те, що випромінювання вільних екситонів є вирішальним фактором при температурах, вищих 50 К, тоді як в низькотемпературну екситонну ФЛ значний внесок роблять, зв'язані на донорі екситони. Інша інтенсивна смуга ФЛ при 5079 Å (2.441 eV) збігається зі смугою ФЛ в об'ємному кристалі PbI_2 і відповідає рекомбінації донорно-акцепторних пар. Встановлено, що смуга ФЛ D1 пов'язана зі стехіометричними дефектами всередині наночастинок. Смуга ФЛ, викликана рекомбінацією ДАП при 2.413 eV (D2), пов'язана з глибшим акцепторним центром. Дослідження спектрів фотопровідності (ФП) та фотодифузійного струму (ФДС), показали, що енергія фотоіонізації донорного рівня становить 111 меВ. Вона близька до енергії донорного рівня в кристалі PbI_2 (110 меВ). Також було встановлено енергії фотоіонізації акцепторних центрів. Вони дорівнюють 93 меВ і 78 меВ, відповідно для центрів, що пов'язані з внутрішніми дефектами в мікрокристалах PbI_2 та залишковими домішками в них.

Результати апроксимації окремих піків у спектрах ФЛ, (рис. 5 (В) (криві 4-6)), виявляють три широкі смуги при 2.291 eV, 2.075 eV і 1.816 eV при 4,5 К. Ці смуги ФЛ характеризують свічення твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ від низької і до кімнатної температури. Було встановлено, що випромінювання в спектральній області 5300-6000 Å зумовлене рекомбінацією АЛЕ-станів, що формуються на поверхневих дефектах НКЛ PbI_2 дуже малих розмірів.

Використання теоретично розробленої моделі збудження, перерозподілу заселеності і динаміки станів АЛЕ дозволило встановити, що такі стани можуть існувати на розтягнутих зв'язках Pb-I на поверхні НКЛ PbI₂ малого розміру.

У цьому випадку відносна заселеність станів АЛЕ визначається рівнянням 2, за допомогою якого можна визначити температурну залежність заселеності станів АЛЕ у зовнішній ямі для різних значень різниці між мінімумами внутрішньої і зовнішньої ям Δ^* (рис. 6). Отже, ці залежності можна використати для оцінки заселеності станів АЛЕ для НКЛ різних розмірів з різними значеннями Δ^* при різних температурах.

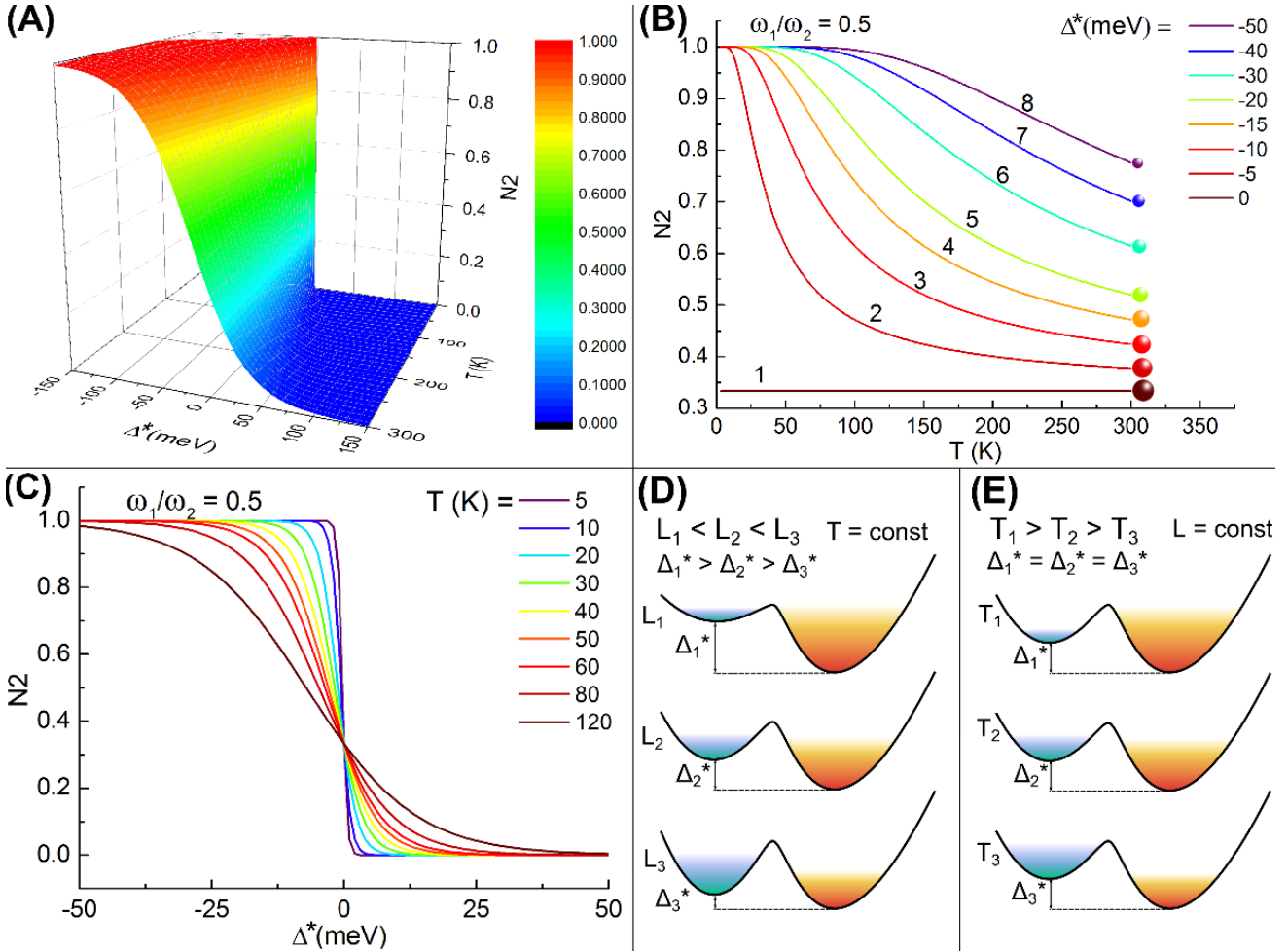


Рис. 6. Тривимірне зображення $N_2(T, \Delta^*)$ відповідно до рівняння (2) для значення $\omega_1/\omega_2=0,5$, (де ω_1 і ω_2 – частоти однамних коливань у внутрішній і зовнішній ямах), що показує залежність заселеності стану АЛЕ від температури для різних положень мінімумів енергії внутрішньої і зовнішньої ям (А). Залежність заселеності (N_2) станів АЛЕ від температури для різних значень Δ^* (тобто для НКЛ різних розмірів) (В). Залежність заселеності станів АЛЕ від різниці енергій між мінімумами зовнішньої і внутрішньої ям (Δ^*) для різних температур (С). Відносна заселеність станів Е і АЛЕ для різних розмірів НКЛ при постійній температурі (D) і для різних температур при заданих розмірах НКЛ (E).

Встановлено, що температурна залежність значення N_2 визначається переважно розмірами НКЛ. Для малих НКЛ (велике від'ємне значення Δ^*) зміна

N_2 з температурою менша, ніж для великих НКЛ (мале значення Δ^*). В останньому випадку заселеність станів АЛЕ (зовнішня яма) для вищих температур поступово збільшується з ростом температури. Показано, що енергетичний бар'єр для великих НКЛ вищий, ніж для малих НКЛ.

З аналізу температурної залежності інтенсивності смуги ФЛ АЛЕ в НКЛ PbI_2 , та температурної залежності заселеності цих станів N_2 знайдені оцінки для таких параметрів: різниця енергії між мінімумами зовнішньої і внутрішньої ями $\Delta^* = -4.9$ меВ, відношення ω_1/ω_2 становить 0.44. Отже, стани АЛЕ в НКЛ PbI_2 є стабільними станами.

Отже, встановлено, що смуги ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ пов'язані з різними механізмами випромінювальної рекомбінації. Відповідні оптичні переходи представлені на рисунку 7.

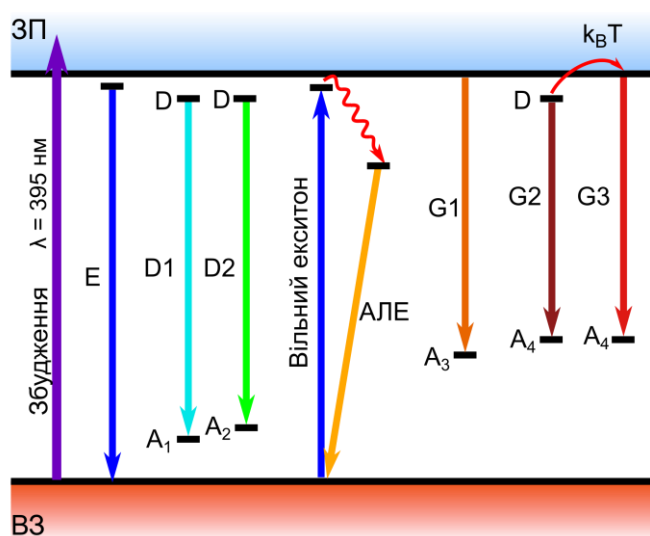


Рис. 7. Енергетична схема оптичних переходів, в наноструктурованих твердих розчинах $PbCdI_2$.

Дослідження спектрів ХЛ при низькій і кімнатній температурах (рис. 8), порівняння спектрів Х-люмінесценції і фотолюмінесценції кристалів та їх температурної еволюції показали, що характер процесів випромінювальної рекомбінації в обох випадках є однаковим.

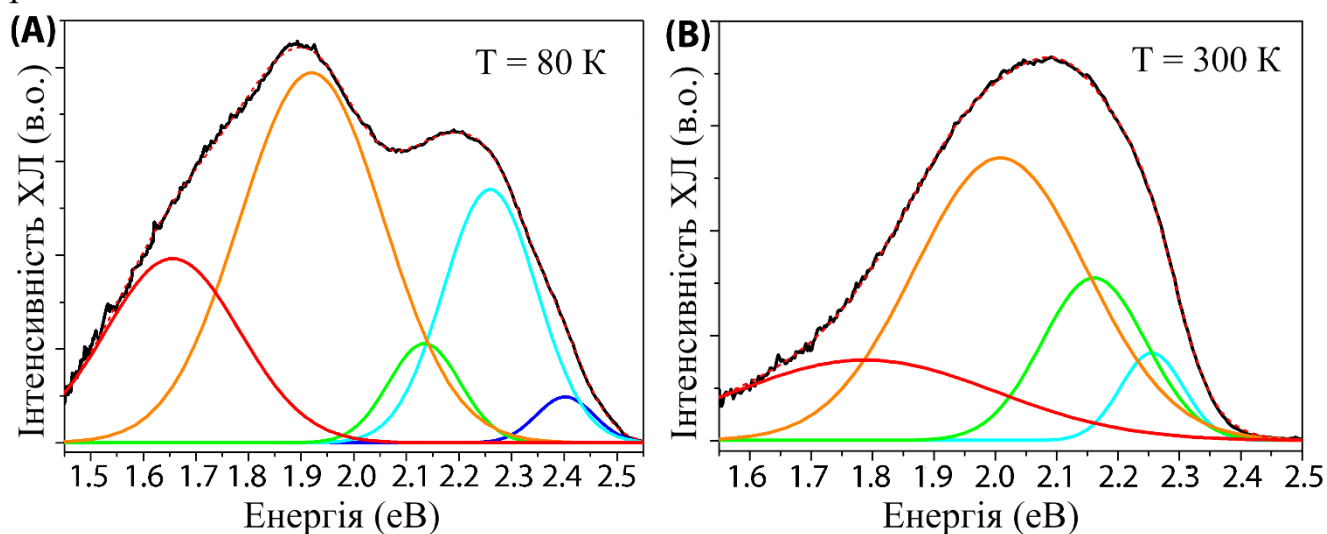


Рис. 8. Апроксимація окремих смуг у спектрах ХЛ при 80 К (А) та 300 К (В).

Слід зазначити, що відносні внески у спектр ХЛ поверхневих станів відповідають приблизно 70% (21.5% та 48.0% для смуг G3 та АЛЕ відповідно). Водночас відносний внесок, пов'язаний з об'ємними дефектами, становить близько 30% (для смуг D2, G1 та LO – 2.5%, 6.5% та 21%).

Використовуючи знайдену температурну залежність інтенсивності ХЛ (рис. 9) та її залежність від часу опромінювання (рис. 10) встановлено шляхи збільшення ефективності свічення таких матеріалів та оцінено їх радіаційну стійкість.

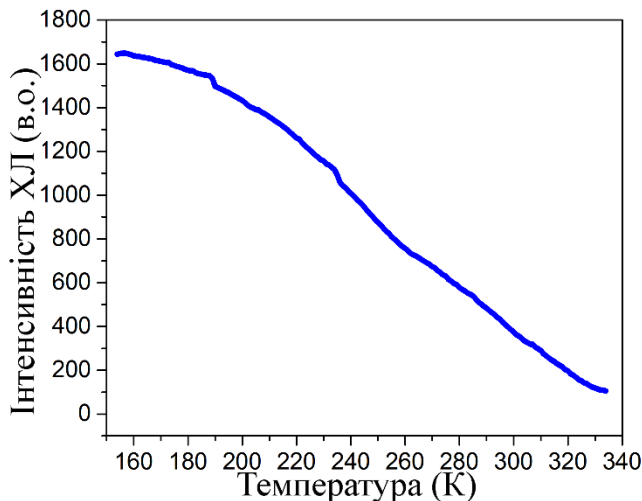


Рис. 9. Температурна залежність інтегральної інтенсивності ХЛ.

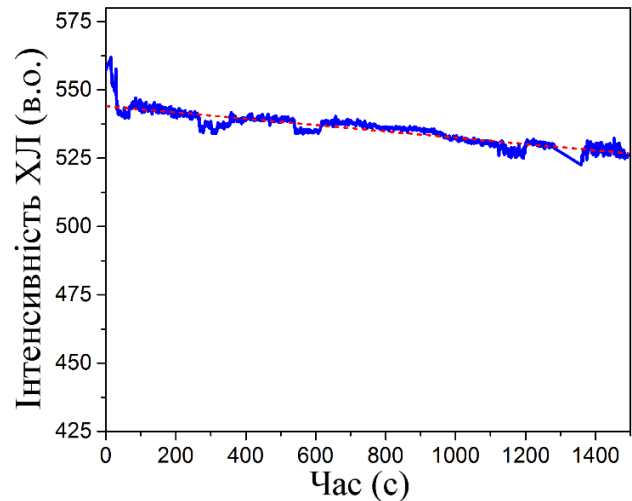


Рис. 10. Залежність інтегральної інтенсивності ХЛ від тривалості опромінення.

У четвертому розділі представлено результати досліджень кінетик окремих смуг ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$. Розглянуто математичні методи аналізу часових залежностей інтенсивності сигналу ФЛ. Представлено результати аналізу кінетик окремих смуг, що формують спектр ФЛ таких матеріалів.

Дослідження кінетики спаду інтенсивності різних смуг ФЛ та апроксимації експериментальних даних великою кількістю експоненційних функцій (формула 3) дає можливість розрахувати розподіл часів життя $F(\tau)$ відповідних збуджених станів.

$$I(t) = \int_0^\infty F(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \rightarrow I(t) = \sum_{i=1}^N F_{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3)$$

Використовуючи такий підхід, встановлено часові розподіли для смуг вільних екситонів в малих НКЛ PbI_2 (рис. 11), АЛЕ станів на поверхні НКЛ (рис. 12), ДАП різної природи та вільних екситонів у великих мікрокристалітах PbI_2 . Положення піку в розподілі часу життя вільних екситонів в малих НКЛ PbI_2 становить близько 0.5 нс, а напівширина – 0.23 нс. Ширина піку цього розподілу зумовлена великою різноманітністю розмірів і форми НКЛ PbI_2 , що сильно впливає на енергію екситона, а отже і на його час життя.

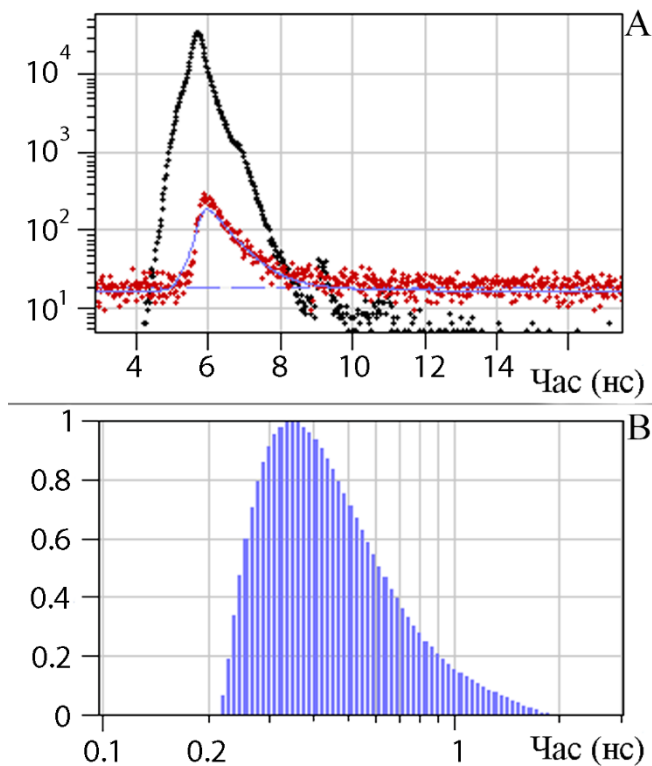


Рис. 11. (А) Кінетика ФЛ для вільних екситонів в малих НКЛ PbI_2 , виміряні при $T=4.5$ К та для енергії 2.81 еВ, та її апроксимація великою (200) кількістю експоненціальних функцій. (В) Розрахований розподіл часу життя даної смуги ФЛ.

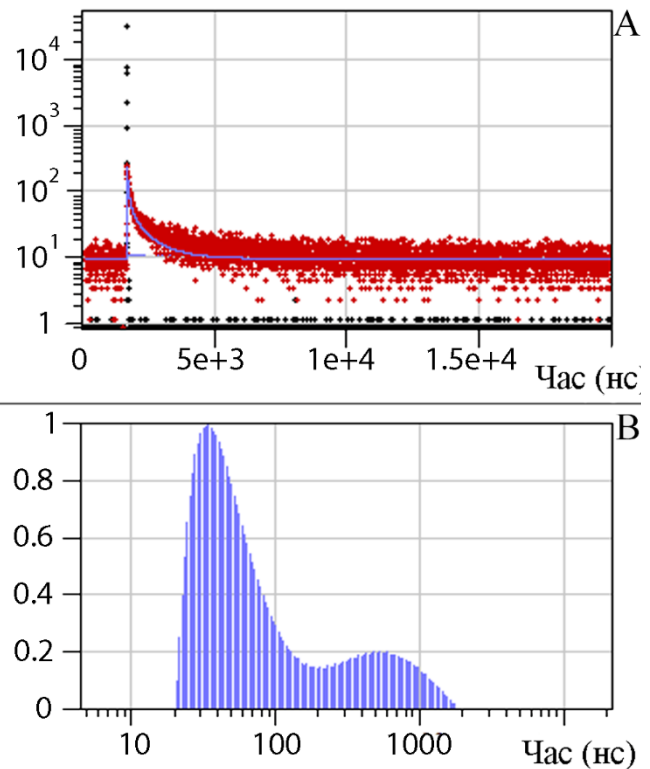


Рис. 12. (А) Кінетика ФЛ для АЛЕ, утворених на поверхні НКЛ PbI_2 , при 4.5 К для енергії 2.30 еВ, апроксимована великою сумою ($N = 200$) експоненціальних функцій. (В) Розрахований розподіл часу життя даної смуги ФЛ.

Встановлено, що вільні екситони для малих НКЛ PbI_2 спостерігаються лише протягом короткого часу після їх збудження (меншого, ніж 1 нс), після чого вони локалізуються на поверхні НКЛ і утворюють АЛЕ стани. Аналіз кінетики смуги ФЛ цих станів (рис. 12) дозволив встановити існування двох піків з різними положеннями та напівширинами. Спостерігається вузький пік (близько 55 нс з напівшириною 32 нс) і ширший пік з часом життя близько 600 нс. Така форма розподілу часу життя АЛЕ зумовлена утворенням АЛЕ станів двох типів, а саме: яскравих та темних АЛЕ станів. Оптичні переходи за участю темного екситонного стану є дипольно-забороненими, а їх збудження відбувається в два етапи: спочатку утворюється вільний (яскравий) екситон внаслідок збудження Γ_3^- стану, після чого частина цих екситонів термалізується до стану темних екситонів. Оскільки тверді розчини $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$ є сильно неоднорідною системою, де відбуваються значні локальні деформації кристалічної ґратки, рекомбінація темних АЛЕ станів стає частково дозволеною внаслідок порушення симетрії кристалічного поля.

Знайдені значення положення максимуму смуг в розподілі часів життя і їх напівширини для різних збуджених станів представлені в таблиці 1.

Загалом в результаті досліджень кінетики затухання ФЛ вивчено розподіли часів життя для різних процесів рекомбінації в твердих розчинах $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$. Показано, що часи життя збуджених станів різної природи істотно відрізняються. Зокрема час життя екситонів змінюється від десятків пікосекунд для вільних екситонів в мікрокристалітах PbI_2 до сотень наносекунд для АЛЕ в малих нанокластерах PbI_2 . У разі донорно-акцепторних пар розподіл часу життя залежить від їх випромінюваної енергії і знаходиться в області одиниць мкс.

Таблиця 1. Положення максимуму та напівширина смуги в розподілі часів життя для різних процесів рекомбінації в твердих розчинах $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$.

Природа рекомбінаційних процесів	Енергія (eV)	Положення максимуму часу життя (нс)	Напівширина смуги (нс)
Вільні екситони в малих НКЛ	2.81	0.478	0.231
Вільні екситони і зв'язані на донорі екситони в мікрокристалітах	2.53	0.025 (вільні) 5.5 (зв'язані)	9e-4 0.295
Автолокалізовані екситони в малих НКЛ	2.30	55 (яскраві) 606 (темні)	34.9 333.9
Донорно-акцепторні пари в мікрокристалітах	2.43	1066	39
	2.36	2430	96

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Основними результатами проведених досліджень твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ є встановлення природи механізмів випромінювальної рекомбінації збуджених станів при опроміненні квантами світла видимого та X-діапазонів, визначення часів життя цих станів, знаходження шляхів покращення люмінесцентних параметрів таких матеріалів (швидкодія, інтенсивність свічення, радіаційна стійкість). Загалом, було:

- досліджено морфологію поверхні та особливості кристалічної структури гетерогенного твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$;
- виявлено та досліджено утворення НКЛ PbI_2 в кристалічній матриці CdI_2 ;
- запропоновано механізм автолокалізації екситонів, пов'язаний з деформацією іонно-ковалентних зв'язків Pb-I на поверхні нанокластерів;
- встановлено природу випромінювальних рекомбінаційних процесів в НКЛ та кристалітах PbI_2 , утворених природним чином в твердому розчині $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$;
- досліджено температурну еволюцію їх внесків у спектри фотолюмінесценції;

- показано, що при кімнатній температурі свічення таких наноструктурованих матеріалів є інтенсивним і значною мірою визначається наявністю глибоких власних люмінесцентних станів на поверхні нанокластерів PbI_2 ;
- показано, що природа Х-люмінесценції аналогічна природі фотолюмінесценції;
- встановлено шляхи підвищення ефективності свічення таких матеріалів;
- встановлено розподіли часів життя, різноманітних випромінювальних рекомбінаційних процесів в нанокластерах та в мікрокристалітах PbI_2 ;
- показано, що рекомбінаційні процеси, пов'язані з поверхневими станами, які визначають свічення таких матеріалів при кімнатній температурі, є швидкими і знаходяться в наносекундному діапазоні;
- встановлено, що тверді розчини $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ є «швидкодіючими» і на їх основі можуть бути розроблені ефективні сцинтиляційні детектори радіаційного випромінювання;

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в міжнародних наукових виданнях:

1. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, P.M. Bukivskij. "Photoluminescence lifetime studies of PbI_2 nanoclusters and microcrystallites in $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$ alloys". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120 (2018) 147–153.
2. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko. "Study of the photoluminescence kinetics of heterogeneous nanostructured $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$ solid solutions". *Materials Chemistry and Physics*, 19 (2017) 577-584.
3. A.P. Bukivskii, A.O. Sofiienko, V.Y. Degoda, R.V. Gamernyk, Yu.P. Gnatenko. "Photoluminescence and X-ray luminescence of $\text{Pb}_{0.30}\text{Cd}_{0.70}\text{I}_2$ solid solutions. Comparative study". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67 (2017) 28-32.
4. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinskii, R.V. Gamernyk. "Nature of radiative recombination processes in layered semiconductor PbCdI_2 nanostructural scintillation material". *Journal of Luminescence*, 185 (2017) 83-91.
5. Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu.P. Piryatinski, A.P. Bukivskii, P.A. Skubenko, and R.V. Gamernyk. "Time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in layered semiconductor PbI_2 nanoclusters". *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 093708.

Матеріали наукових конференцій:

6. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Kinetics of Photoluminescence of PbCdI_2 Solid Solutions". XIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". (20-25 September 2017) Kyiv, Ukraine, p. 135.
7. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, R.V. Gamernyk "Nature of recombination processes in PbCdI_2 layered solid solutions". IV International research and practice conference

NANO-2016. (24–27 August, 2016) Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, p. 381.

8. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. “Kinetics of low temperature exciton photoluminescence in PbCdI_2 crystals”. VII International Conference for Young Scientists, Low Temperature Physics. (6-10 June, 2016) Kharkiv, Ukraine, p. 100.
9. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. “Excitonic photoluminescence lifetimes in PbI_2 nanoclusters for PbCdI_2 semiconductor materials”. Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2016. (14–18 March, 2016) Volume 61, Number 2, G1.00034.
10. Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii, Yu.P. Piryatinski “Dynamics of self-trapped excitons in layered $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ semiconductors”. Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2015. (2-6 March, 2015) Volume 60, Number 1, H1.00310.
11. А.П. Буківський, Ю.П. Гнатенко, Ю.П. Пирятинський “Особливості кінетики фотолюмінесценції в наноструктурованих твердих розчинах PbCdI_2 ”. Міжнародна наукова конференція молодих вчених і аспірантів “ІЕФ’2015”. (18-22 травня 2015) Ужгород, Україна, ст. 214-215.
12. А.П. Буківський, Ю.П. Гнатенко, А.П. Подолян “Кінетика фотоелектрорушійної сили в кристалах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ ” Міжнародна наукова конференція молодих вчених і аспірантів “ІЕФ’2015”. (18-22 травня 2015) Ужгород, Україна, ст. 162-163.
13. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. “Effect of composition on the excitonic lifetime for different emission energies in $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ nanostructured bulk solid solutions”. International Meeting Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4). (12 – 16 October, 2015), Uzhgorod, Ukraine, p. 69
14. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. “Nanoscintillators based on the emission of self-trapped excitons in layered PbI_2 nanoclusters”. Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2013, (18-22 March, 2013) Volume 58, Number 1, V. 1.00308.
15. А.П. Буківський, А.О. Подолян, Ю.П. Гнатенко, Ю.П. Пирятинський. “Фотолюмінесценція наночастинок PbI_2 та SnI_2 в шаруватих кристалах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ та PbSnI_2 ”. IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. (19-22 листопада 2013), Київ, Україна, ст. 288.
16. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, P.A. Skubenko. “Study the Dynamic of Excitons in Layered PbI_2 Nanoclusters”. XIV міжнародна наукова конференція Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. (20-25 травня 2013) Івано-Франківськ, Україна, ст.532.
17. Ю.П. Гнатенко, Ю.П. Пирятинський, А.П. Буківський, А.О. Подолян. “Наночастинки PbI_2 в шаруватих кристалах $\text{Cd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{I}_2$ ”. Наукова конференція молодих вчених фізичного факультету до днів науки «Наука XXI сторіччя» (15 – 16 травня 2013) Київ, Україна, ст. 35.

АНОТАЦІЯ

Буківський А.П. Природа та кінетика фотолюмінесценції гетерогенних твердих розчинів PbCdI_2 – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут фізики Національної академії наук України. – Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню механізмів формування збуджених станів різної природи, їх динаміки та кінетики випромінювальної рекомбінації в гетерогенних напівпровідникових твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ при збудженні квантами світла видимого та Х-діапазонів.

Встановлено, що гетерогенні напівпровідникові тверді розчини $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ проявляють інтенсивну ФЛ та ХЛ при кімнатній температурі. Встановлено природу оптичних переходів, що формують окремі смуги ФЛ таких матеріалів та побудовано енергетичну діаграму збуджених рівнів, що властиві гетерогенним твердим розчинам $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Встановлено природу ХЛ цих кристалів та показано, що вона є аналогічною до природи ФЛ. Деякі відмінності пов'язані зі значною різницею енергій Х-променів та видимих квантів. На основі результатів досліджень кінетики сигналу ФЛ окремих смуг та їх математичного аналізу встановлено часи життя та швидкості рекомбінації відповідних збуджених станів. Показано, що оптичний відгук таких матеріалів є швидким, а матеріали «швидкодіючими», а тому перспективними для виготовлення на їх основі високоефективних швидкодіючих неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів Х- та γ -променів. Встановлення природи ФЛ вказаних матеріалів та відповідних випромінювальних рекомбінаційних процесів дало можливість визначити шляхи покращення їх сцинтиляційних властивостей (ефективність свічення, радіаційна стійкість та швидкодія).

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, фотолюмінесценція, нанокластери, екситони, автолокалізовані екситони, PbCdI_2 , кінетика, випромінювальна рекомбінація, Х-люмінесценція.

АННОТАЦИЯ

Букинский А.П. Природа и кинетика фотолюминесценции гетерогенных твердых растворов PbCdI_2 – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Институт физики Национальной академии наук Украины. - Киев, 2018.

Диссертация посвящена исследованию механизмов формирования возбужденных состояний различной природы, динамики и кинетики излучательной рекомбинации в гетерогенных полупроводниковых твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ при возбуждении квантами света видимого и Х-диапазонов.

Установлено, что гетерогенные полупроводниковые твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ проявляют интенсивную ФЛ, а также ХЛ при комнатной температуре. Установлено природу оптических переходов, формирующих отдельные полосы ФЛ данных материалов и представлено энергетическую диаграмму возбужденных уровней, присущих гетерогенным твердым растворам $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Определена природа ХЛ исследуемых кристаллов и показано, что она аналогична природе ФЛ. Некоторые отличия обусловлены существенной разницей энергии Х-лучей и квантов в видимом диапазоне. На основе результатов исследований кинетики сигнала ФЛ отдельных полос и их математического анализа найдены времена жизни и скорости рекомбинации соответствующих возбужденных состояний. Показано, что оптический отклик исследуемых материалов является быстрым, а материалы, соответственно, «быстродействующими» и поэтому перспективными для изготовления на их основе высокоэффективных быстродействующих неохлаждаемых сцинтилляционных детекторов Х- и γ -лучей. Определение природы ФЛ исследуемых материалов и соответствующих излучательных рекомбинационных процессов позволило определить возможные пути улучшения их сцинтилляционных свойств (эффективности свечения, радиационной стойкости и быстродействия).

Ключевые слова: слоистые полупроводники, фотолюминесценция, нанокластеры, экситоны, автолокализованные экситоны, PbCdI_2 , кинетика, излучательная рекомбинация, Х-люминесценция.

SUMMARY

A.P. Bukivskii. Nature and kinetics of photoluminescence of PbCdI_2 heterogeneous solid solutions – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 - solid state physics. - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. - Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the investigation of the mechanisms of formation of excited states of various nature, their dynamics, and the kinetics of radiative recombination in $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ heterogeneous semiconductor solid solutions under excitation by visible and X-ray photons.

Investigations of the surface morphology and characteristics of the crystal structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ heterogeneous solid solutions were carried out. The presence of PbI_2 phases of 4H-polytype and CdI_2 phases of 4H-polytype and also PbI_2 and CdI_2 of 2H-polytype has been shown. The formation of PbI_2 nanoclusters (NCLs) of various sizes that naturally occurs in the crystalline matrix of CdI_2 has been discovered and studied. These NCLs are quantum disks with an average diameter of 2.6 nm and a height of 1.4 nm, and are located within the atomic layers.

It was found that $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ heterogeneous semiconductor solid solutions exhibit intense PL and also XL at room temperature. The nature of the optical transitions that form individual PL bands of these materials was established and an energy diagram of the excited levels of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ heterogeneous solid solutions was constructed. It has been shown that at room temperature, the luminescence of such nanostructured materials, predominantly, is determined by the presence of deep intrinsic luminescent states on the surface of PbI_2 NCLs, including self-trapped (STE) excitons.

Using the model of excitons self-trapping on deformed surface chemical bonds in nanoparticles, the mechanism of self-trapping of excitons that is associated with the deformation of ion-covalent bonds of Pb-I on the PbI_2 NCL surface has been proposed. It was found that the transition from the delocalized to the STE state occurs mainly as a result of thermal activation or quantum mechanical tunneling at temperatures of 300 and 4.2 K, respectively. It was shown that these processes at room temperature are fast and occur in the sub-nanosecond and nanosecond time intervals, and their rate depends on the NCL size.

The nature of XL of the investigated crystals was established and it was shown that it is analogous to the mechanisms of PL with certain differences due to a significant difference in the energy of the X-ray and visible photons. Based on the results of the individual PL bands kinetics studies and their mathematical analysis, the lifetimes and the rate of recombination of the corresponding excited states were established. It was shown that the optical response of these materials is fast, and the materials, respectively, are high-speed and, accordingly, promising for the production of highly efficient, fast-acting, uncooled scintillation detectors for X- and γ -rays based on them. The establishment of the nature of PL of these materials and the corresponding radiative recombination processes made it possible to determine the ways of improving the scintillation properties, such as the luminescence intensity, the radiation resistance, and the speed of these crystals.

Keywords: layered semiconductors, photoluminescence, nanoclusters, excitons, self-trapped excitons, PbCdI_2 , kinetics, radiative recombination, X-ray luminescence.