## ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця На правах рукопису

## БУКІВСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ

Прим. № УДК 538.958, 538.915, 535.354, 535.354, 535.372

### **ДИСЕРТАЦІЯ**

# ПРИРОДА ТА КІНЕТИКА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbCdI<sub>2</sub>

01.04.07 – Фізика твердого тіла Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико – математичних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_А.П. Буківський

Науковий керівник: Доктор фіз. - мат. наук, професор Гнатенко Юрій Павлович

#### АНОТАЦІЯ

# Буківський А.П. Природа та кінетика фотолюмінесценції гетерогенних твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла. — Інститут фізики Національної Академії Наук України. — Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню механізмів формування каналів випромінювальної рекомбінації та її кінетики в гетерогенних напівпровідникових твердих розчинах Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> при збудженні квантами світла видимого та Xдіапазонів.

Дослідження морфології поверхні та особливостей кристалічної структури гетерогенного твердого розчину  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , показали присутність фаз  $PbI_2$  4H-політипу та  $CdI_2$  4H-політипу, а також фаз  $PbI_2$ - і  $CdI_2$  - 2H-політипу. Встановлено, що металеві включення атомів Pb або Cd в твердому розчині відсутні. Виявлено та досліджено утворення нанокластерів (НКЛ)  $PbI_2$  різних розмірів, які формуються природним чином в кристалічній матриці CdI<sub>2</sub>. Такі НКЛ являють собою квантові диски із середнім діаметром 2.6 нм та висотою 1.4 нм, що розташовуються в межах кристалічних шарів.

Встановлено, що гетерогенні напівпровідникові тверді розчини  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$ проявляють інтенсивну фотолюмінесценцію (ФЛ), а також люмінесценцію при збудженні X-променями (ХЛ) при кімнатній температурі. Експериментальне дослідження оптичних властивостей, перш за все спектрів фото- та Xлюмінесценції, гетерогенних твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  та їх температурних залежностей дозволили встановити природу випромінювальних рекомбінаційних процесів в нанокластерах (НКЛ) та кристалітах субмікронного розміру  $PbI_2$  та побудувати енергетичну діаграму збуджених рівнів, що властиві твердим розчинам  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$ .

Показано, що при кімнатній температурі свічення таких наноструктурованих матеріалів є інтенсивним і, в значній мірі, визначається наявністю глибоких

власних люмінесцентних станів на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>, включаючи автолокалізовані (АЛЕ) на цій поверхні екситони.

використанням моделі автолокалізації екситонів на деформованих 3 поверхневих хімічних зв'язках в наночастинках, запропоновано механізм автолокалізації екситонів, пов'язаний із деформацією іонно-ковалентних зв'язків Рb-I на поверхні НКЛ РbI<sub>2</sub>. Встановлено, що перехід із делокалізованих в АЛЕ стани відбувається, в основному, в результаті термічної активації при кімнатній температурі або квантово-механічного тунелювання при 4.2 К. Показано, що ці кімнатній при температурі € швидкими i відбуваються процеси В субнаносекундному і наносекундному часовому діапазоні, а їх швидкість залежить від розмірів НКЛ.

Встановлено природу ХЛ досліджуваних кристалів та показано, що вона є аналогічною до природи ФЛ із певними відмінностями, які пов'язані із суттєвою різницею енергії Х- та видимих квантів. Показано, що тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> характеризуються високою радіаційною стійкістю. Зменшення їх випромінювання при опроміненні Х променями на протязі 30 хвилин становить менше 3%.

Проведені дослідження концентраційної залежності інтенсивності сигналу ФЛ, дозволили встановити концентрацію компонент складу гетерогенного твердого розчину  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , що є близькою до оптимальної. Показано, що при концентрації компонент складу близько X = 0.7 інтенсивність свічення досліджуваних експериментальних зразків є максимальною.

Встановлено шляхи підвищення ефективності свічення даних матеріалів шляхом зменшення розміру НКЛ PbI<sub>2</sub>, що призведе до збільшення числа власних люмінесцентних поверхневих станів твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Крім того, за рахунок зменшення розміру НКЛ, може бути суттєво збільшена радіаційна стійкість, оскільки її межа обернено пропорційна квадрату розмірів частинок. Подальше збільшення інтенсивності випромінювання таких наносцинтиляторних матеріалів можливе за допомогою термоелектричного охолодження.

Проведено дослідження кінетики окремих СМУГ ΦЛ гетерогенних сцинтиляційних матеріалів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Встановлено розподіли часів життя, що відповідають різним випромінювальним рекомбінаційним процесам в НКЛ та мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> наноструктурованих твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Показано, що рекомбінаційні процеси, пов'язані із поверхневими станами, які в значній мірі визначають свічення даних матеріалів при кімнатній температурі, є швидкими і відповідають наносекундному діапазону. Таким чином, встановлено, що оптичний відгук даних матеріалів є швидким. Враховуючи прояв інтенсивної Хлюмінесценції даних матеріалів при кімнатній температурі, показано, що гетерогенні напівпровідники Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> є перспективними матеріалами для виготовлення на їх основі високоефективних, швидкодіючих, неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів Х- та у-променів.

Встановлення природи ФЛ досліджуваних матеріалів та відповідних випромінювальних рекомбінаційних процесів дозволило визначити шляхи покращення сцинтиляційних властивостей, таких як квантовий вихід, радіаційна стійкість та швидкодія даних кристалів.

*Ключові слова:* шаруваті напівпровідники, фотолюмінесценція, нанокластери, екситони, автолокалізовані екситони, PbCdI<sub>2</sub>, кінетика, випромінювальна рекомбінація, Х-люмінесценція.

#### SUMMARY

# A.P. Bukivskii. Nature and kinetics of photoluminescence of PbCdI<sub>2</sub> heterogeneous solid solution. - 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. - Kiev, 2018.

The thesis is devoted to the investigation of the mechanisms of the formation of excited states of various nature, their dynamics and the kinetics of radiative recombination in heterogeneous semiconductor solid solutions  $Pb_xCd_{1-x}I_2$  under excitation by visible and X-ray photons.

Investigations of the surface morphology and characteristics of the crystal structure of  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  heterogeneous solid solution were carried out. The presence of  $PbI_2$  phases of 4H-polytype and CdI<sub>2</sub> phases of 4H-polytype and also  $PbI_2$  and CdI<sub>2</sub> of 2H-polytype has been shown. The absence of any metallic inclusions of Pb or Cd atoms was found. The formation of  $PbI_2$  nanoclusters (NCLs) of various sizes that naturally occurs in the crystalline matrix of CdI<sub>2</sub> 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 has been found that  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  heterogeneous semiconductor solid solutions exhibit intense photoluminescence (PL), as well as X-ray luminescence (XL) at room temperature. The experimental study of optical properties, first of all, the PL and XL spectra of  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  heterogeneous solid solutions and their temperature dependences allowed us to establish the nature of radiative recombination processes in  $PbI_2$  NCLs and crystallites of submicron size and to construct an energy diagram of the excited states that are inherent to  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  solid solutions.

It is shown that at room temperature, the luminescence of such nanostructured materials is intense and, predominantly, is determined by the presence of deep intrinsic luminescent states on the surface of PbI<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> NCL surface is proposed. It was established 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 is 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 size of the NCLs.

The nature of XL of the investigated crystals is established and it is shown that it is analogous to the nature of PL with certain differences, which are related to a significant difference in the energy of X-ray and visible photons. It is shown that solid solutions  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  are characterized by high radiation resistance. The decrease in their luminescence upon irradiation with X rays for 30 minutes is less than 3%.

Studies of the concentration dependence of the intensity of the PL signal were carried out and allowed us to determine the concentration of component composition of a heterogeneous solid solution  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$ , which is close to optimal. It is shown that when the concentration of component composition is about X = 0.7, the luminescence intensity of the investigated experimental samples is maximal.

Ways to increase the efficiency of the light emission of these materials by reducing the size of the PbI<sub>2</sub> NCL, which leads to an increase in the number of the luminescent surface states of the PbI<sub>2</sub> NCLs in Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> solid solutions are shown. In addition, the radiation stability can be significantly increased by reducing the sizes of the NCLs, since such a limit is inversely proportional to the square of the particle lateral size. Further increase in the radiation intensity of such nanoscintillation materials is possible by thermoelectric cooling.

The study of the kinetics of individual PL bands of  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  heterogeneous scintillation materials was carried out. Lifetime distributions which correspond to different radiative recombination processes in  $PbI_2$  NCLs and microcrystallites in  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  nanostructured solid solutions were established. It is shown that the recombination processes associated with surface states, which largely determine the luminescence of these materials at room temperature, are fast and correspond to nanosecond range. Thus, it has been found that the optical feedback of such materials is fast. Taking into account the manifestation of intensive X-Ray luminescence of these materials at room temperature, it has been shown that  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  heterogeneous semiconductors are promising materials for the production of high-performance, high-speed, non-cooled scintillation detectors of X- and  $\gamma$ -rays on their basis.

The establishment of the nature of PL of the investigated materials and corresponding radiative recombination processes allowed us to determine the ways of improving scintillation properties such as: quantum yield, radiation stability and feedback speed of the crystals.

*Keywords*: layered semiconductors, photoluminescence, nanoclusters, excitons, self-trapping excitons, PbCdI<sub>2</sub>, kinetics, radiative recombination, X-ray luminescence.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### Статті в міжнародних наукових виданнях:

- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, P.M. Bukivskij. "Photoluminescence lifetime studies of PbI<sub>2</sub> nanoclusters and microcrystallites in Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> alloys". *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 120* (2018) 147– 153
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko. "Study of the photoluminescence kinetics of heterogeneous nanostructured Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> solid solutions". *Materials Chemistry and Physics*, 19 (2017) 577-584.
- A.P. Bukivskii, A.O. Sofiienko, V.Y. Degoda, R.V. Gamernyk, Yu.P. Gnatenko. "Photoluminescence and X-ray luminescence of Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> solid solutions. Comparative study". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67 (2017) 28-32.
- 4. A.P. Bukivskii, Y.P. Gnatenko, Y.P. Piryatinskii, R.V. Gamernyk. "Nature of radiative recombination processes in layered semiconductor PbCdI<sub>2</sub> nanostructural scintillation material". *Journal of Luminescence*, *185* (2017) 83-91.
- 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<sub>2</sub> nanoclusters". *Journal of Applied Physics*, *112* (2012) 093708.

#### Матеріали наукових конференцій:

 A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Kinetics of Photoluminescence of PbCdI<sub>2</sub> Solid Solutions". XIII Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". (20 - 25 September 2017) Kyiv, Ukraine, p. 135.

- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, R.V. Gamernyk "Nature of recombination processes in PbCdI<sub>2</sub> 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.
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Kinetics of low temperature exciton photoluminescence in PbCdI<sub>2</sub> crystals". VII International Conference for Yong Scientists, Low Temperature Phisics. (6-10 June, 2016) Kharkiv, Ukraine, p. 100.
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Excitonic photoluminescence lifetimes in PbI<sub>2</sub> nanoclusters for PbCdI<sub>2</sub> semiconductor materials". Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2016. (14–18 March, 2016) Volume 61, Number 2, G1.00034.
- Yu.P. Gnatenko, A.P. Bukivskii, Yu.P. Piryatinski "Dynamics of self-trapped excitons in layered Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> semiconductors". Bulletin of the American Physical Society, APS March Meeting 2015. (2-6 March, 2015) Volume 60, Number 1, H1.00310.
- А.П. Буківський, Ю.П. Гнатенко, Ю.П. Пирятинський "Особливості кінетики фотолюмінесценції в наноструктурованих твердих розчинах PbCdI<sub>2</sub>". Міжнародна наукова конференція молодих вчених і аспірантів "IEФ'2015". (18-22 травня 2015) Ужгород, Україна, ст. 214-215.
- А.П. Буківський, Ю.П. Гнатенко, А.П. Подолян "Кінетика фотоелектрорушійної сили в кристалах Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>" Міжнародна наукова конференція молодих вчених і аспірантів "IEФ'2015". (18-22 травня 2015) Ужгород, Україна, ст. 162-163.
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Effect of composition on the excitonic lifetime for different emission energies in Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> nanostructured bulk solid solutions". International Meeting Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4). (12 16 October, 2015), Uzhgorod, Ukraine, p. 69

- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski. "Nanoscintillators based on the emission of self-trapped excitons in layered PbI<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> та SnI<sub>2</sub> в шаруватих кристалах Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> та PbSnI<sub>2</sub>". IV Международная научная конференция Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. (19-22 листопада 2013), Київ, Україна, ст. 288.
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, P.A. Skubenko. "Study the Dynamic of Excitons in Layered PbI<sub>2</sub> Nanoclasters" XIV міжнародна наукова конференція Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. (20-25 травня 2013) Івано-Франківськ, Україна, ст.532.
- Ю.П. Гнатенко, Ю.П. Пирятинський, А.П. Буківський, А.О. Подолян. "Наночастинки PbI<sub>2</sub> в шаруватих кристалах Cd<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>I<sub>2</sub>". Наукова конференція молодих вчених фізичного факультету до днів науки «Наука XXI сторіччя» (15 – 16 травня 2013) Київ, Україна, ст. 35.

# **3MICT**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ14
ВСТУП15
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ
ДОСЛІДЖЕННЬ
1.1 Кристалічна структура шаруватих напівпровідників, екситонні стани, що їм
властиві та пов'язані з ними рекомбінаційні процеси
1.2 Загальні відомості про напівпровідникові сцинтиляційні матеріали та їх
характеристики
1.3 Кристалічна та енергетична структура кристалів CdI <sub>2</sub> та PbI <sub>2</sub> 30
1.4 Особливості формування екситонних станів у кристалах PbCdI <sub>2</sub> 36
1.5 Методики вирощування, дослідження морфології поверхні та кристалічної
структури об'ємних твердих розчинів PbCdI <sub>2</sub> 42
1.6 Методи дослідження оптичних властивостей кристалів PbCdI <sub>2</sub> 43
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДОГО
РОЗЧИНУ РЬСdI2 ТА ЙОГО СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІЗ
РОЗДІЛЕННЯМ У ЧАСІ
2.1 Дослідження морфології поверхні об'ємних твердих розчинів PbCdI $_2$
методами сканувальної електронної мікроскопії51
2.2 Дослідження кристалічної структури твердих розчинів PbCdI $_2$ на основі
результатів аналізу дифракції Х-променів54

2.3 Дослідження спектрів фотолюмінесценції із розділенням у часі кристалів
$PbCdI_2$ та встановлення розподілу наночастинок $PbI_2$ за їх розмірами
Основні результати та висновки до розділу 263
РОЗДІЛ З. ПРИРОДА СПЕКТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
PbCdI <sub>2</sub>
3.1 Температурна залежність спектрів фотолюмінесценції твердих розчинів
PbCdI <sub>2</sub> , їх аналіз та встановлення природи рекомбінаційних процесів64
3.1.1 Фотолюмінесценція екситонів і донорно-акцепторних пар у великих нанокластерах PbI <sub>2</sub>
3.1.2 Фотолюмінесценція автолокалізованих екситонів у малих нанокластерах PbI <sub>2</sub>
3.1.3 Фотолюмінесценція за участю глибоких акцепторних рівнів у
нанокластерах PbI <sub>2</sub> 79
3.2 Дослідження спектрів люмінесценції кристалів PbCdI <sub>2</sub> при збудженні Х-
променями
Основні результати та висновки до розділу 391
РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
$Pb_{0.3}Cd_{0.7}I_2$
4.1 Теоретичний аналіз кінетичних залежностей інтенсивності
фотолюмінесценції
4.1.1 Апроксимація за допомогою функції Кольрауша-Вільямса-Ваттса
(KBB)92

4.1.2 Апроксимація за допомогою суми простих експонент
4.3 Дослідження кінетичних властивостей окремих смуг фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI <sub>2</sub> та рекомбінаційних процесів, що з ними пов'язані101
4.3.1 Кінетика фотолюмінесценції вільних екситонів у мікрокристалітах PbI <sub>2</sub> 102
4.3.2 Кінетика фотолюмінесценції вільних екситонів у малих нанокластерах PbI <sub>2</sub> 104
4.3.3 Кінетика фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів у малих нанокластерах PbI <sub>2</sub> 106
4.3.4 Кінетика фотолюмінесценції донорно-акцепторних пар у мікрокристалітах PbI <sub>2</sub> 109
Основні результати та висновки до розділу 4113
ВИСНОВКИ114
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ115

### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

- АЛЕ автолокалізовані екситони
- ВВ відносний внесок
- ДАП донорно-акцепторні пари
- еВ електрон-вольт
- кеВ кілоелектрон-вольт
- меВ міліелектрон-вольт
- мкм мікрометр
- мкс мікросекунда
- НКЛ нанокластери
- нм нанометр
- нс наносекунда
- НЧ наночастинка
- ПЕ передача енергії
- пс пікосекунда
- РЧ розділення у часі
- СЕМ скануюча електронна мікроскопія
- СЕМ скануючий електронний мікроскоп
- ФДС фотодифузійний струм
- ФЛ фотолюмінесценція
- ФП фотопровідність
- Е<sub>g</sub> заборонена зона напівпровідників
- FAST Fluorescence Analysis Software Technology
- ХЛ люмінесценція при збудженні Х-променями

#### ВСТУП

#### Актуальність теми

Дослідження нових перспективних матеріалів для розробки детекторів іонізуючого випромінювання, зокрема Х- та у-променів, займає важливе місце серед завдань сучасної фізики твердого тіла, хімії та матеріалознавства. Серед усіх типів детекторів (газонаповнені детектори, канальні 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 матеріалів, візуалізації Хдешевизни отримання таких можливості 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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, 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 [1-9]. 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 [4,10,11]. 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<sub>2</sub> належать до досить перспективних сцинтиляційних матеріалів, які разом з іншими кристалами такого типу (HgI<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) вже широко використовуються для розробки сцинтиляційних детекторів. Це спричинено наявністю широкої забороненої зони (2.53 eB для об'ємних кристалів PbI<sub>2</sub>) та великої енергії зв'язку екситонів (63 меВ), а також кристалів, електронними властивостями таких що зумовлюють високу ефективність свічення [7,23-25]. Покращення електронних властивостей кристалів PbI2 має значну перспективу підвищення ефективності їх люмінесценції. Недоліком таких матеріалів є те, що вони потребують кріогенного 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  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , на відміну від кристалів чистого  $PbI_2$ , є прояв їх інтенсивної фотолюмінесценції (ФЛ) та люмінесценції при збудженні Х-променями (ХЛ) [7,12,26-28,69], а також короткий час її затухання при кімнатній температурі. Це дає можливість уникнути необхідності кріогенного 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 [20,21]. 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 [22].

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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> 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<sup>2</sup>B<sup>6</sup> 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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>.

• 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<sub>2</sub>.

• Експериментальне дослідження кінетики інтенсивності окремих смуг, що формують спектр ФЛ твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>, їх аналіз та встановлення часів життя відповідних збуджених станів, що пов'язані зі смугами ФЛ.

**Об'єкт** дослідження – гетерогенні напівпровідникові тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> та механізми формування їх люмінесценції при збудженні квантами світла видимого та X-діапазону.

Предмет дослідження – формування збуджених станів різної природи в шаруватих напівпровідниках PbCdI<sub>2</sub>, 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 Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> 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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub>, в результаті випромінювальної рекомбінації яких формується люмінесценція цих матеріалів.

#### Практичне значення одержаних результатів

1. Показано, що властива гетерогенним твердим розчинам Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> інтенсивна фото- та X-люмінесценція відкриває можливість використання цих матеріалів для виготовлення на їх основі високоефективних сцинтиляційних детекторів X- та γ-випромінювання, які не потребують охолодження і можуть працювати при кімнатній температурі.

2. Встановлення природи  $\Phi Л$  гетерогенних твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  та відповідних випромінювальних рекомбінаційних процесів дозволило визначити шляхи покращення їх сцинтиляційних властивостей. Серед них: інтенсивність свічення, радіаційна стійкість та швидкодія. Встановлено, що при незначному охолоджені таких кристалів можна досягти значного підсилення інтенсивності свічення. Так, наприклад, охолодження до  $-30^{\circ}$  С (використовуючи термоелектричні елементи, а не кріорідини) зумовлює збільшення інтенсивності

19

Х-люмінесценції майже вдвічі. Показано, що збільшення кількості НКЛ PbI<sub>2</sub> 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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, 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 Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> 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<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> є перспективними матеріалами для виготовлення на їх основі високоефективних швидкодіючих та неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів Х- 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 проаналізовано результати експериментальних досліджень теоретично 3 спеціалізованого використанням математичних методів та 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).

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 дослідження властивостей гетерогенних твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, 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  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , морфології поверхні досліджуваних кристалів за допомогою скануючої електронної мікроскопії, а також відомості щодо локального елементного складу та його зв'язку із інтенсивністю катодолюмінесценції локальної області поверхні кристалу. Представлено результати дослідження спектрів ФЛ із РЧ гетерогенних твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , їх аналізу та встановлення особливостей динаміки екситонних процесів, а також інших рекомбінаційних процесів, що властиві досліджуваним матеріалам.

22

У третьому розділі дисертації представлено результати досліджень температурної залежності спектрів стаціонарної ФЛ шаруватих твердих розчинів Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub>. Проведено аналіз таких спектрів шляхом розкладання їх на окремі компоненти та дослідження параметрів окремих смуг ФЛ. Встановлено природу смуг ФЛ та рекомбінаційних процесів, що з ними пов'язані. Найдено, що загальний люмінесценції досліджуваних матеріалів спектр визначається вкладом рекомбінаційного випромінювання вільних та зв'язаних екситонів у великих та малих НКЛ PbI<sub>2</sub>, автолокалізованих на поверхні малих НКЛ екситонів, рекомбінації донорно-акцепторних пар із участю мілких та глибоких центрів. Також представлено результати досліджень спектрів Х-люмінесценції даних 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 енергій збуджуючого випромінювання.

Четвертий розділ присвячено дослідженню кінетичних властивостей окремих смуг ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ . Розглянуто математичні методи аналізу кінетик спаду інтенсивності сигналу ФЛ та представлено результати проведеного аналізу кінетик смуг, що формують спектр ФЛ досліджуваних матеріалів. Проаналізовано кінетики смуг рекомбінаційного випромінювання екситонів різної природи та випромінювання донорно-акцепторний пар із участю глибоких та мілких центрів структурних дефектів. Таким чином було встановлено часи життя відповідних збуджених станів.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА МЕТОДИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕННЬ

## 1.1 Кристалічна структура шаруватих напівпровідників, екситонні стани, що їм властиві та пов'язані з ними рекомбінаційні процеси

#### 1.1.1 Структурні особливості шаруватих кристалів

Відомі в природі мінерали, такі як слюда і графіт, а також штучно вирощені сполуки GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe, PbI<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub> і багато інших мають шарувату кристалічну структуру. У таких кристалах сили зв'язку між атомами в межах шарового пакету і між шаровими пакетами є різними. У межах шарового пакету зазвичай діють сильні іонноковалентні зв'язки, а між шаровими пакетами, як правило, - більш слабкі зв'язки типу ван-дер-Ваальсівских. Відомі і шаруваті кристали, наприклад NB, SiC, ZnP<sub>2</sub>, CdP<sub>2</sub>, для яких характерні сильні зв'язки і між шаровими пакетами. Проте перераховані кристали відносять до сімейства шаруватих, оскільки їх структуру можна представити у вигляді повторюваних, однотипних за будовою, але трансляційно-нееквівалентних шарових пакетів, перпендикулярних площині шару [104].

Шаровий пакет складається з декількох атомних моношарів (рис. 1.1). У різних кристалах товщина шарового пакета різна. Наприклад, у графіті шаровий пакет утворений одним моношаром атомів вуглецю, а в  $PbI_2$ ,  $HgI_2$ ,  $CdI_2$ ,  $MoS_2$ ,  $TiS_2$ ,  $TaS_2$  - трьома моношарами атомів, розташованими в такій послідовності: моношар атомів металоїда (X), моношар атомів металу (M), моношар атомів металоїда, тобто, X-M-X [104].



Рис. 1.1 Структура шарового пакету CdI<sub>2</sub> або PbI<sub>2</sub> в проекції на кристалічну площину (0001).

Слід зауважити, що для кристалізації сполуки, яка, наприклад, описується формулою МХ<sub>2</sub>, з утворенням саме шаруватої гратки необхідно, щоб структурні елементи М та X мали певні параметри. Встановлення таких параметрів можливе з використанням правила Гольдшмідта, яке стверджує, що тип кристалічної структури визначається числом її структурних елементів (атомів або молекул сорту X, M і т.д.), співвідношенням радіусів структурних елементів ( $r_M : r_X$ ) та їх поляризаційними властивостями [105]. Іншими словами, для побудови сполукою стійкої кристалічної шаруватої структури, необхідно виконання умов геометричної та поляризаційної стійкості. Геометричні критерії стійкості встановлюються на основі співвідношення між іонними радіусами хімічних елементів. Іони при цьому вважаються нестисливими кулями фіксованих розмірів. Значення радіусів іонів визначають, користуючись спеціальними таблицями [106]. Розглянемо тепер поляризаційні критерії стійкості. У кристалі кожен іон знаходиться в електричному полі, утвореному іншими іонами. Дія електричного поля призводить до зміщення центрів тяжіння негативного і позитивного зарядів в іоні, тобто до його поляризації. Форма іона в електричному полі відрізняється від сферичної і залежить від симетрії поля, в якому він знаходиться. У роботі [106] наводиться таблиця поляризованості ряду іонів. Врахування сил електростатичної

взаємодії іонів рівносильне взаємному проникненню іонів протилежних знаків один в одного. Це рівнозначно введенню поправки у співвідношення  $r_M$ :  $r_X$ , при якому згідно геометричних критеріїв кристалічна структура із заданим координаційним числом є стійкою. Величина цієї поправки визначається значеннями радіусів іонів і їх зарядовим станом. Вона може бути настільки значною, що при її врахуванні кристалічна структура виявляється стійкою з іншим координаційним числом, ніж це випливає з геометричних критеріїв [104]. Наведені вище критерії були покладені Гольдшмідтом в основу його теорії стійкості кристалічної структури [104,105].

#### 1.1.2 Типи структур та політипи шаруватих кристалів

Варто зазначити, що в природі існує певна кількість структурних типів шаруватих кристалів. Зупинимося на модифікаціях, що властиві досліджуваним матеріалам, а саме PbI<sub>2</sub> та CdI<sub>2</sub>.

Структурний тип CdI<sub>2</sub> (двопакетний) [104] (рис. 1.2). Структура кристалів, які складають цей структурний тип, утворена шаровими пакетами, кожен з яких містить два моношари атомів металоїда, між якими розташований моношар атомів металу. У кожному моношарі атоми упаковані так, що утворюють двовимірну гексагональну гратку. Кожен атом металу оточений шістьма атомами металоїда, що утворюють координаційний багатогранник - тригональну призму. Шаровий пакет тришаровий: І - Cd - І. Однак верхній і нижній моношар атомів йоду трансляційно-нееквівалентні. Тому форма координаційного многогранника, утвореного атомами йоду, - октаедр. Послідовність повторення шарів така:  ${(АγВ) (АβС)}_n$ , де латинські букви - шари металоїду, грецькі - шари металу. У елементарну комірку входять два трансляційно-нееквівалентних шарових пакета. Елементарна комірка - гексагональна призма. Просторова група симетрії C<sup>4</sup><sub>6µ</sub>.



Рис 1.2 Фрагмент кристалічної структури двошарового CdI<sub>2</sub>.

**Структурний тип чотирьохпакетного CdI**<sub>2</sub>, [104]. Структура шарового пакета така ж, як для двопакетного CdI<sub>2</sub>, однак в елементарну комірку входять вже чотири трансляційно-нееквівалентних шарових пакети: {(AγB) (AγB) (AγB) (AγB) (AβC)}<sub>n</sub>. Елементарна комірка – гексагональна призма.

Слід зауважити, що сполука може кристалізуватися з утворенням таких кристалічних форм, в яких два параметра елементарної комірки однакові, а третій відрізняється. Різниця упаковок таких кристалів проявляється тільки в другій координаційній сфері. Кристали, що відрізняються за цією ознакою, називають політипами. Політипізм є окремим випадком поліморфізму і його розглядають як його одновимірний випадок. Фізико-хімічні властивості різних політипів розрізняються не так різко, як у різних поліморфних модифікаціях. Існує величезна кількість політипів шаруватих кристалів. Так, для CdI<sub>2</sub> відкрито 64 політипи, що мають гексагональну структуру [107, 108]. Найбільш поширеним з них є 4Нполітип, відкритий Анфельтом [109]. Наступним по поширеності є 6Н-політип. Подібна картина спостерігається і для PbI<sub>2</sub>. Найбільш поширеним політипом цієї сполуки є 2Н. Його кристалічна структура вперше була встановлена Терістрою і Вестенбрінком [110]. Мітчел довів [111] існування наступного по розповсюдженню 4H-політипу, а також політипів 6H і 12R. Пінскер [112] описав структуру політипу 6R. На даний час відомо близько 30 політипів PbI<sub>2</sub> [110, 113]. Слід зауважити, що прояв міжполітипних переходів може спостерігатися в екситонних спектрах матеріалу [125, 126].

### 1.1.3 Екситонні стани в шаруватих напівпровідниках та їх рекомбінація

Для визначення спектра власних значень енергії електронів у шаруватих напівпровідниках використовуються підходи та наближення, аналогічні тим, що використовуються для решти напівпровідників, а саме побудова та розв'язання рівняння Шредінгера з використанням адіабатичного наближення, наближення Хартрі-Фока та зонного наближення. Перехід електрона з валентної зони в зону провідності змінює енергетичний стан електронів, що залишилися у валентній зоні. Врахувати таку зміну в одноелектронному наближенні неможливо. Тому в гамільтоніан рівняння Шредінгера вводять додатковий доданок  $V_{e,h}$ , який описує кулонівську взаємодію збудженого електрона і дірки, що залишилася у валентній зоні. Така взаємодію збудженого електрона і дірки, що залишилася у валентній зоні. Така взаємодію збудженого ваньє - Мотта [104]. Загальний вигляд рівняння Шредінгера і методи його розв'язку описані в ряді робіт [114-118]. Зупинимося тільки на основних висновках теорії екситонів великого радіусу. Власний енергетичний спектр екситонів у такому випадку описується виразом:

$$\xi_{\rm e} = E_g - \frac{\mu_{\rm e} e^4}{2\hbar\epsilon n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_{\rm e}}$$
(1.1)

28

де n - номер збудженого стану,  $\mu_e = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  - приведена маса електрона,  $M_e = m_e + m_h$  - трансляційна маса екситона,  $\frac{\mu_e e^4}{2\hbar\varepsilon}$  - екситонна постійна Рідберга. У цьому рівнянні другий член правої частини описує потенційну енергію екситонів і його вигляд є аналогічним до виразу для електрона в атомі водню, який мав би масу  $\mu_e$  і був би занурений у діелектричне середовище з проникністю  $\varepsilon$ . Останній доданок у правій частині рівняння описує кінетичну енергію екситона. Радіус екситонного збудження визначається виразом:

$$a_{\rm e} = \frac{2e^2 n^2}{\varepsilon_{\rm e}} \tag{1.2}$$

У напівпровідниках  $\varepsilon \approx 10$ , тому екситонний радіус є досить великим і охоплює десятки, а іноді і сотні постійних гратки. Тому екситони Ваньє - Мотта називають екситонами великого радіусу.

Модель екситона Ваньє-Мотта добре описує особливості крайових спектрів поглинання, відбиття, люмінесценції в неорганічних напівпровідниках і діелектриках. Проте при розгляді екситонів у складних структурах, якими є шаруваті напівпровідники, необхідно враховувати анізотропність властивостей кристалу в площині шарів і у напрямку, перпендикулярному до цієї площини. Для цього розроблено ряд моделей, найчастіше з яких останнім часом застосовується модель трьохвимірного анізотропного екситона Ваньє-Мотта [119-121]. Загалом, щоб задовільно описати експериментально виміряні екситонні спектри, необхідно додатково враховувати деякі фактори, що ускладнюють характер електронно-діркової взаємодії. Один із них зумовлений політипізмом та одновимірним розупорядкуванням, що супроводить його [104].

## 1.2 Загальні відомості про напівпровідникові сцинтиляційні матеріали та їх характеристики

В даний час ZnS, ZnSe, HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> і CdI<sub>2</sub> є найбільш перспективними сцинтиляційними матеріалами серед напівпровідникових кристалів [4,40-42]. Деякі їх фізичні параметри показані в таблиці 1.1. Слід зауважити, що шаруватий

напівпровідник PbI<sub>2</sub> є привабливим сцинтиляційним матеріалом завдяки його широкій забороненій зоні (2,53 eB) для випадку об'ємних кристалів та великій енергії зв'язку екситона - 63 меВ [23,25]. Це дозволяє працювати при кімнатній температурі.

	E <sub>g</sub> (eB)	Z	ρ (г/см <sup>3</sup> )	Головні смуги ФЛ (нм)
ZnS	3.54	30-16	4.09	450
ZnSe	2.82	30-34	5.27	635
HgI <sub>2</sub>	2.13	80-53	6.40	560, 670
PbI <sub>2</sub>	2.60	82-53	6.16	520
CdI <sub>2</sub>	3.30	48-53	5.67	500

Таблиця 1.1. Параметри деяких напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів

Е<sub>g</sub> - заборонена зона напівпровідників, Z - атомний номер, ρ - густина речовини.

Характерною особливістю кристалів  $PbI_2 \in також велике середнє атомне$ число (Z), що визначається значеннями атомних чисел окремих компонент 82:53.Слід зазначити, що фотоелектричний поперечний переріз для ядерних детекторнихматеріалів пропорційний Z<sup>5</sup> у діапазоні від 1 кеВ до 1 МеВ. Таким чином, такіматеріали підходять як для розробки детекторів випромінювання на основіпрямого перетворення енергії випромінювання в електричний сигнал, так ісцинтиляційних детекторів. Крім того, останнім часом було виявлено, що цікристали є швидкодіючими, оскільки вони виявляють екситонну ФЛ при кімнатнійтемпературі з нано- і субнаносекундним часом життя [7,12,26,27,43].

#### 1.3 Кристалічна та енергетична структура кристалів CdI2 та PbI2

Кристали PbI<sub>2</sub> відносяться до прямозонних напівпровідників з коміркою гексагонально щільно упакованих шарів I-Pb-I товщиною 0.7 нм, розташованих

перпендикулярно осі с [6,12,13,15]. При утворенні твердого розчину  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  в ньому відбувається формування НКЛ  $PbI_2$  в матриці  $CdI_2$  [7,14]. Як правило, НКЛ  $PbI_2$  утворюються як колоїдні розчини в матриці боросилікатного скла в полімерних та пористих плівках кремнію [27,29-34,47]. У даному ж випадку ці НКЛ утворюються в  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  природним чином внаслідок неізоелектронного заміщення в катіонних вузлах і можуть бути пов'язаними зі спінодальним розпадом цих сплавів. Шарувата структура таких твердих розчинів полегшує формування квантово-розмірної наноструктури. Таким чином, ці тверді розчини є тривимірними напівпровідниковими матеріалами з випадково розподіленими НКЛ.

Слід зазначити, що як кристали PbI<sub>2</sub>, так і CdI<sub>2</sub> 4H-політипу [57,58] відносяться до просторової групи симетрії P63mc. У цьому випадку елементарна комірка включає в себе три шарові пакети (I-Pb-I або I-Cd-I), як показано на рис. 1.3 [100, 101, 130].



Рис. 1.3 Схематичний вигляд елементарної комірки кристалів PbI<sub>2</sub> та CdI<sub>2</sub> 4H-політипу.

Тут, як і для будь-якої тривимірної гратки, є три довжини векторів (a, b, c) і три кути між ними (α, β, γ). Параметри гратки та кути для кристалів PbI<sub>2</sub> та CdI<sub>2</sub> 4H-політипа представлені в таблиці 1.2.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
PbI <sub>2</sub>	4.557	4.557	13.958	90	90	120
CdI <sub>2</sub>	4.24	4.24	13.67	90	90	120

Таблиця 1.2 Параметри гратки (a, b, c) та кути ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) для кристалів PbI<sub>2</sub> та CdI<sub>2</sub> 4H політипу [100, 101].

Як видно з таблиці 1.2, кути для обох кристалів однакові, а параметри гратки для CdI<sub>2</sub> трохи менші, ніж для PbI<sub>2</sub>. Об'єм елементарних комірок цих кристалів становить 251.022 Å<sup>3</sup> та 212.829 Å<sup>3</sup> для PbI<sub>2</sub> i CdI<sub>2</sub>, відповідно. Таким чином, існують сприятливі умови для часткової заміни шарів І-Cd-І на І-Рb-І. Це означає, що формування твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> може відбуватися досить легко. Проте слід зазначити, що твердий розчин Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> є неізоелектронною системою [12,25], оскільки валентні електрони атомів Pb та Cd належать до різних електронних конфігурацій, а саме  $(5d^{10}6s^26p^2)$  та  $(4d^{10}5s^2)$ , відповідно [5,8,9]. Енергетична структура PbI<sub>2</sub> є такою, що валентна зона та зона провідності складаються в основному з електронних станів іонів  $Pb^{2+}$  (p-стан  $Pb^{2+}$  та 90% sстану Pb<sup>2+</sup>, відповідно). У цьому кристалі поява екситонів зумовлена збудженням іонів Pb<sup>2+</sup> та передачею енергії між ними. Для кристалу CdI<sub>2</sub> валентна зона та зона провідності утворюються відповідно р-станом І і s-станом іонів Cd<sup>2+</sup>. Теоретично розрахована з використанням напівлокальної теорії функціоналу густини (semilocal density functional theory) енергетична структура для кристалів PbI2 4H модифікації [127] представлена на рисунку 1.4.



Рис. 1.4 Вигляд теоретично розрахованої енергетичної структури зон та густини станів у них для кристалів PbI<sub>2</sub> 4H модифікації.

Аналогічно розрахована енергетична структура для кристалів CdI<sub>2</sub> 4H модифікації [128] показана на рисунку 1.5.



Рис. 1.5 Вигляд теоретично розрахованої енергетичної структури зон та густини станів у них для кристалів CdI<sub>2</sub> 4H модифікації.

Слід, однак, зауважити, що розрахунки енергетичної структури з використанням напілокальної теорії функціоналу густини дозволяє встановити лише фундаментальне значення величини забороненої зони, а не її експериментальне (оптичне) значення, проте для напівпровідників різниця цих значень є незначною і нею можна знехтувати [129].

На нашу думку, утворення об'ємних наноструктурованих твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2 \varepsilon$  результатом неізоелектронного заміщення в катіонних вузлах і може бути пов'язане зі спінодальним розпадом цих твердих розчинів. Об'ємні наноструктуровані матеріали - це об'ємні тверді речовини з нанорозмірними або частково нанорозмірними мікроструктурами. Ці матеріали мають дуже складні кристалічні структури. Їх гетерогенна структура в нанометровому масштабі має вирішальне значення для багатьох їх властивостей і відрізняє їх від матеріалів зі структурою скла, які мікроструктурно однорідні.

Явище спінодального розпаду добре відоме для різних інтерметалічних систем [77] та полімерних сумішей [78,79], але про нього відомо менше для напівпровідників [80-83]. Внаслідок спінодального розпаду розчин двох або більше компонентів може розділитися на окремі фази з різним хімічним складом та концентрацією матеріалів. Фазовий поділ може також відбуватися за межами області спінодального розпаду за допомогою механізму зародження та росту. Слід зазначити, що механізм сегрегації фаз залежить від локального складу [84]. Раніше було виявлено фазову сегрегацію, зокрема для напівпровідникової (PbTe)<sub>1-x</sub>(PbS)<sub>x</sub> системи [84].

Ми припускаємо, що досліджені шаруваті тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> являють собою об'ємні кристали, де в деяких кристалічних областях шари I-Cd-I частково заміщені шарами I-Pb-I. Розміри цих кристалічних областей можуть мати розмір від декількох нм до декількох сотень нм (субмікронні кристалічні області). Параметри просторової ґратки, такі як її розміри та кути, для цих нанокристалітів аналогічні параметрам для об'ємних кристалів PbI<sub>2</sub> або CdI<sub>2</sub>. Звичайно, поблизу границі між двома фазами виникає розупорядкування просторової ґратки. Атомна

структура поверхонь розділу між нанорозмірними нанокристалітами відрізняється від структури поверхонь розділу між кристалами нескінченного розміру. Звичайно, НКЛ PbI<sub>2</sub> знаходяться в трохи деформованому стані через деяку відмінність параметрів кристалічної гратки для двох кристалів.

Як згадувалося вище, тверді розчини Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> - нетипові тверді розчини. Вони являють собою об'ємний наноструктурований напівпровідниковий матеріал з випадково розподіленими HKЛ PbI<sub>2</sub> різного розміру в кристалічній матриці CdI<sub>2</sub>. Така гетерогенність у розмірах HKЛ призводить до утворення квантових ям з різними параметрами, такими як ширина і висота потенційного бар'єру, тому енергія AЛЕ для Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> для HKЛ різних розмірів сильно відрізняється. Ширина забороненої зони матриці CdI<sub>2</sub> відповідає величині, характерній для об'ємного монокристала і складає 3.6 еВ. Ширина забороненої зони HKЛ PbI<sub>2</sub> залежить від їх розмірів. Для великих HKЛ з розмірами, більшими 5R<sub>8</sub> (де R<sub>8</sub> – радіус Бора екситона для об'ємного кристала PbI<sub>2</sub>, який становить 1.9 нм), ширина забороненої зони відповідає величині для об'ємних кристалів PbI<sub>2</sub> (2.57 еВ). Для малих HKЛ PbI<sub>2</sub> (<5R<sub>8</sub>) ширина забороненої зони залежить від їх розмірів, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту, і збільшується зі зменшенням розміру HKЛ. Таким чином, гетерогенні наноструктуровані тверді розчини Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> містять кристалічні області з HKЛ PbI<sub>2</sub>, що мають різні значення ширин заборонені зони.

Наявність таких НКЛ стимулює появу широкої смуги ФЛ з великим стоксовим зсувом, який, як це було раніше показано [7,15,16], очевидно, зумовлений утворенням АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub>. Однак, динаміка екситонних станів з утворенням станів АЛЕ в анізотропних НК різних розмірів ще не була експериментально досліджена. Інтенсивна ФЛ таких твердих розчинів при кімнатній температурі пов'язана з накладанням на властиві даним матеріалам квазічастинки, зокрема, на екситони, квантово-розмірних ефектів. Було виявлено, що НКЛ PbI<sub>2</sub> в цих твердих розчинах проявляють інтенсивну ФЛ і ХЛ при кімнатній температурі [25,36]. Слід зазначити, що в даний час напівпровідниковий матеріал PbI<sub>2</sub> вважається ідеальним сцинтилятором, оскільки цей матеріал може

забезпечити як високу інтенсивність люмінесценції, так і короткий час її затухання [4,11]. Таким чином, природа процесів випромінювальної рекомбінації в цих матеріалах вимагає детального вивчення, що дозволить оптимізувати їх сцинтиляційні властивості.

Слід зазначити, що кількість відомих на сьогодні робіт, присвячених вивченню твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, невелика (близько 10). Ці роботи, в основному, пов'язані з дослідженнями низькотемпературної ФЛ. Винятком є деякі з наших робіт, де були представлені попередні структурні дослідження та спектри ХЛ. Отже, для більш глибокого дослідження згаданих матеріалів необхідні подальші їх фізико-хімічні дослідження.

#### 1.4 Особливості формування екситонних станів у кристалах PbCdI<sub>2</sub>

Було встановлено, що глибокі люмінесцентні стани, пов'язані з внутрішніми дефектами, в тому числі АЛЕ стани, значною мірою визначають ФЛ властивості наночастинок PbI<sub>2</sub> [26,28,35]. Теоретично було показано, на прикладі кремнієвих нанокристалів невеликих розмірів, що АЛЕ є внутрішніми локалізованими станами, які діють як глибокі люмінесцентні поверхневі стани і характерні для будь-яких напівпровідникових матеріалів [37-39]. Проте, низка питань залишаються відкритими. Зокрема, в даний час проведено недостатньо експериментальних досліджень формування цих поверхневих станів за допомогою збудження делокалізованих екситонних станів в НКЛ різних розмірів для систем зі значною структурною гетерогенністю.

Слід відмітити, що, як було встановлено в роботі [122], величина екситонфононного зв'язку  $\Lambda$  в досліджуваних кристалах може бути неперервно змінювана в широкому діапазоні значень шляхом зміни компонентного складу (X) [122, 123]. Така можливість керування величиною екситон-фононного зв'язку відкривається завдяки тому, що в безперервному твердому розчині PbCdI<sub>2</sub> для напівпровідника Pbl<sub>2</sub> величина екситон-фононного зв'язку  $\Lambda < 1$ , а CdI<sub>2</sub> представляє собою широкозонний напівпровідник, для якого величина екситон-фононного зв'язку
$\Lambda > 1$ . Крім того, в результаті раніше проведених досліджень було встановлено існування стабільних АЛЕ в таких структурах.

Екситон, як зв'язана електрон–діркова пара, може вільно пересуватися в кристалічній гратці до моменту його випромінювальної або безвипромінювальної рекомбінації. З іншого боку, він часто спотворює навколишню гратку шляхом взаємодії з фононами і, таким чином, утворює АЛЕ стан. Спектр люмінесценції, що відповідає рекомбінації вільного екситону, є різкою резонансною лінією біля краю поглинання, тоді як АЛЕ - це широка гаусівська смуга з великим Стоксовим зсувом [16]. Експериментально встановлено, що вільні екситони є стабільним збудженим станом, наприклад, у CuCl, TlBr та TlC1, тоді як АЛЕ є стабільним у багатьох кристалах, таких як галогеніди лугів та AgC1 [16].

Авторами роботи [122], на основі вивчення низькотемпературних спектрів ФЛ та спектрів збудження екситонних смуг випромінювання, проведено дослідження особливостей релаксації екситонів у таких середовищах. Автори звертають особливу увагу на поведінку смуги випромінювання АЛЕ екситонів при зміні концентрації компонент складу Х. Зі збільшенням компоненти CdI<sub>2</sub> в PbCdI<sub>2</sub>, інтенсивність даної смуги безперервно збільшується, а її ширина і величина Стоксового зсуву зростають, причому відповідно до напівемпіричного виразу  $H^2 = 11kTE_{F-C}$ , де H - ширина смуги,  $E_{F-C}$  - франк-кондонівска енергія. Все це є ознакою посилення екситон-фононного зв'язку зі збільшенням X в PbCdI<sub>2</sub> і передбачає, що перехід екситонів з вільних в автолокалізовані стани здійснюється неперервно.

Авторами [122] було зареєстровано спектр збудження для смуги випромінювання АЛЕ. На відміну від такої смуги вільних екситонів його структура виражена не так яскраво і корелює зі спектральним розподілом коефіцієнта поглинання в області крайового екситона. Такий вид спектра збудження смуги АЛЕ дозволяє зробити висновок, що відповідне випромінювання з'являється на заключній стадії релаксації екситонних збуджень, що є типовим для систем зі стабільними автолокалізованими і метастабільними вільними екситонами.

37

Стабільність того чи іншого екситонного стану в кристалі визначається не тільки екситон-фононною взаємодією, але й величиною енергії екситона [122, 123]. Доведено, що крутизна спадання хвоста смуги оптичного поглинання (хвоста Урбаха) відображає стійкість стану і, що критичне значення коефіцієнта крутизни хвоста смуги поглинання становить 1.64, нижче якого АЛЕ стан стає стабільним [124]. Серед багатьох іонних кристалів, коефіцієнт крутизни для кристала PbI<sub>2</sub>, що становить 1.67, є дуже близьким до критичного значення. Таким чином, невелика зміна енергії екситона або екситон-фононної взаємодії викликає перерозподіл заселеностей між вільними екситонами та АЛЕ станами.

[12,13,15,16] досліджували В роботах автори низькотемпературні люмінесцентні властивості твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Показано, що такі кристали можуть бути вирощені шляхом змішування кристалів Pbl<sub>2</sub> і CdI<sub>2</sub> у всьому діапазоні композиції компонент складу Х. При додаванні Pbl<sub>2</sub> до CdI<sub>2</sub> іони Pb<sup>2+</sup> випадково розподіляються в гратці шару металу, а зі збільшенням концентрації Рb можуть утворюватися агрегати Pb<sup>2+</sup> або кластери Pbl<sub>2</sub>, причому кристалічна структура Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> не порушується. Встановлено, що вільний екситонний стан існує в кластерах PbI<sub>2</sub>, а край поглинання зміщується в сторону менших енергій зі збільшенням розміру кластерів, досягаючи зрештою значення, характерного для об'ємного кристала PbI<sub>2</sub>. Це вказує на те, що енергія екситона зростає зі зменшенням розміру кластера.

Автори [16] досліджують залежність спектрів та характеристик спаду люмінесценції в кластерах  $PbI_2$  різних розмірів від температури та енергії збудження. Смуга люмінесценції з великим Стоксовим зсувом пов'язується із самозахопленням вільних екситонів у кластерах. Показано, що висота потенціального бар'єру, який відокремлює стан вільних та стан локалізованих екситонів, змінюється зі зміною розміру кластерів  $PbI_2$  і регулює стабільність двох екситонних станів.

В ході досліджень спектрів оптичного поглинання та ФЛ, проведених авторами в [15, 16], було встановлено, що люмінесценція кластерів PbI<sub>2</sub> в

Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> складається з двох смуг: однієї поблизу краю поглинання (1) та іншої з великим Стоксовим зсувом (2), рис. 1.6.

Смуга люмінесценції 1 поблизу краю поглинання пов'язана з екситонними станами в кластерах  $PbI_2$ . Дана смуга та поріг спектра збудження зміщуються в бік нижчих енергій зі збільшенням складу  $Pb^{2+}$ . Це пояснюється тим, що енергія екситона в кластерах  $PbI_2$  зростає зі зменшенням розміру кластера. Енергетичне положення піку смуги 1 зменшується зі збільшенням кількості іонів  $Pb^{2+}$ , тобто зі збільшенням розмірів центрів, і досягає рівня смуги з великим Стоксовим зсувом 2. У такому разі, імовірно, смуга 2 - це люмінесценція з релаксованого збудженого стану, сформованого після збудження іонів  $Pb^{2+}$  у малих кластерах  $PbI_2$ .



Рис. 1.6 Спектри ФЛ (ЕМ1 та ЕМ2) та спектри збудження твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  для концентрацій  $PbI_2$ : 20%, 30% і 40%, досліджені при T = 10 К.

Смуга люмінесценції 2 не з'являється при низьких температурах при енергії збудження нижче ~ 2.9 еВ. Проте з підвищенням температури при збудженні поблизу краю поглинання з'являється аналогічна низькоенергетична смуга, а її положення піку збігається з енергією смуги 2. Вважається, що природа цих смуг є

однаковою. Температурні залежності інтенсивності люмінесценції смуг 1 та 2 вказують на те, що заселеність станів 1 переходить у стан 2 при підвищенні температури. Звідси випливає, що смуга люмінесценції 2 пов'язана з автолокалізаційною релаксацією вільних екситонів, а також існує потенційний бар'єр між станами вільного та АЛЕ екситонів у більших кластерах. Енергія теплової активації  $\Delta E$  відображає висоту потенціального бар'єра. Він змінюється зі зміною концентрації Pb<sup>2+</sup> і є вищим для більших кластерів. Збільшення загальної інтенсивності люмінесценції, що спостерігається з підвищенням температури, може бути пов'язане зі зменшенням імовірності безвипромінювальної рекомбінації вільних екситонів, що відбувається за участю домішкових рівнів або дефектів гратки. Справді, люмінесценція домішкового походження, що виникає між смугами 1 та 2, зникає зі зростанням температури разом зі зменшенням інтенсивності смуги 1. Загальна інтенсивність люмінесценції не сильно змінюється з температурою.

Іншим можливим походженням смуги 2 може бути термічно активована передача енергії від більших кластерів до меншого, а потім релаксація гратки в менших кластерах. Однак, така інтерпретація може бути виключена з наступних причин. Різниця між енергією екситонного резонансу ~ 2.80 еВ у більших кластерах, наприклад, для зразка з концентрацією Pb:30% та пороговою енергією ~ 2.9 еВ збудження смуги 2 при 10 К становить ~ 100 меВ. З іншого боку, енергія теплової активації  $\Delta E$  для зразка Pb:30% становить 53 меВ. Дана відмінність є ще більшою для зразків Pb:40%. Збільшення загальної інтенсивності люмінесценції з підвищенням температури теж є малоімовірним при механізмі термічно-індукованого переносу заселеності між різними кластерами. Автори приходять до висновку, що природа люмінесценції смуги 2 пов'язана із самозахопленням екситонів в окремих кластерах.

Діапазон температур зменшення інтенсивності смуги 1, а також величина  $\Delta E$  залежать від концентрації Pb<sup>2+</sup>. Це можна пояснити якісно з використанням моделі конфігураційних координат, як показано на рис 1.7. Тут В - напівширина смуги вільних екситонів, а  $E_{RL}$  - енергія релаксації гратки для локалізованого збудження

 $Pb^{2+}$ . F та S - стан вільного екситона та АЛЕ стан, відповідно. Відповідно до екситонної картини, напівширина В залежить від енергії міжатомної взаємодії та кількості іонів, що беруть у ній участь. Вона стає малою зі зменшенням розміру кластерів. З іншого боку,  $E_{RL}$  визначається взаємодією збудженого електрона з граткою. Оскільки ця взаємодія в принципі носить локальний характер, значення  $E_{RL}$  буде майже незалежним від розміру кластера.



Рис. 1.7 Енергетична модель формування екситонів різної природи в НКЛ різного розміру у конфігураційних координатах.

В об'ємному кристалі PbI<sub>2</sub> присутня лише люмінесценція, пов'язана з вільними екситонами, а свічення від АЛЕ станів не спостерігається навіть при високих температурах. Це вказує на те, що стан АЛЕ є вищим за енергією, ніж стан вільних екситонів, і не розщеплюється у метастабільний стан. З іншого боку, завдяки ефектам розмірного обмеження, енергія вільного екситона зменшується в кластерах PbI<sub>2</sub>. Вважається, що формується потенційний бар'єр, який відділяє стан вільних та АЛЕ екситонів, і стан АЛЕ перетворюється на метастабільний, як показано на рис. 1.7 (а). У цьому випадку, люмінесценція АЛЕ станів з'являється при збільшенні температури. При подальшому зменшенні розмірів кластерів і, отже, збільшенні енергії вільного екситонного стану, стан АЛЕ стає енергетично нижчим, ніж стан вільних екситонів, і потенційний бар'єр між двома станами зникає, як показано на рис. 1.7 (b). У такому випадку, стабільність стану вільних екситонів стає нульовою, а АЛЕ стани стають стабільними.

# 1.5 Методики вирощування, дослідження морфології поверхні та кристалічної структури об'ємних твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>

Тверді розчини  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  були вирощені з використанням вертикального методу Бріджмана. Синтез кристалів проводився за допомогою прямого легування компонентів у герметичних кварцових ампулах під вакуумом 10<sup>-5</sup> Торр. Точка плавлення твердих розчинів становила 410°С. Вирощування кристала здійснювалося методом опускання ампули зі швидкістю приблизно 3 мм/год. Таким чином було виготовлено злиток довжиною 30 мм і діаметром 8 мм, після чого його було розщеплено перпендикулярно кристалічній осі с. Площа кожного зразка становила близько 4x7 мм2, товщина близько 3 мм. Електричний опір досліджуваних зразків складав приблизно  $10^{14}$  Ом см. Склад зразка визначався за допомогою електронного зондового мікроаналізу.

Морфологія поверхні цих кристалів була проаналізована за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою JEOL JSM-T220A. В процесі таких вимірювань використовувався режим зворотного розсіювання електронів (ЗРЕ), при якому електрони високої енергії відбиваються або розсіюються у зворотному напрямку із об'єму зразка внаслідок пружних розсіювальних взаємодій з атомами зразка. Важкі елементи розсіюють електрони сильніше, ніж легкі елементи. Таким чином, зображення, сформоване важчими елементами, є значно яскравішим, ніж зображення легких елементів. Тому контрастність яскравості зображень ЗРЕ свідчить про ділянки з різним хімічним складом. Для досліджених твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  атомний номер атомів Pb (82) є значно більшим, ніж атомний номер атомів Cd (48), тому яскраві плями на СЕМ-зображеннях цього твердого розчину відповідають формаціям за участю атомів Pb.

Для дослідження якості кристалічної структури твердих розчинів і наявності різних фаз у кристалах PbCdI<sub>2</sub> було проведене експериментальне вимірювання та аналіз спектрів дифракції Х-променів (XRD) з використанням дифракційної системи STOE STADI Р з випромінюванням Си Ка ( $\lambda = 0.1554178$  нм). Вимірювання проводилося в діапазоні кутів розсіювання 2 $\Theta = 6-100$  ° з кроком 0.02 °. Аналіз XRD проводився з використанням бази даних Crystallography Open Database (COD) [100,101].

Крім того, морфологія поверхні даних кристалів досліджувалася з використанням скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 50 XVP з модулем аналізу спектрів енергетичної дисперсії Х-променів у двох режимах: зворотного розсіювання електронів (фазового контрасту) та реєстрації вторинних електронів і видимих фотонів (SE + Visual). Це дозволило нам отримати не тільки візуалізацію структури поверхні досліджуваних кристалів, але і виявити області, які проявляють катодолюмінесценцію різної інтенсивності, а також визначити хімічний склад таких областей. Таким чином, ми мали можливість точно спостерігати області, в яких формувалися НКЛ PbI<sub>2</sub> в матриці твердого розчину PbCdI<sub>2</sub>.

#### 1.6 Методи дослідження оптичних властивостей кристалів PbCdI2

#### 1.6.1 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> з розділенням у часі

Для дослідження спектрів ФЛ з РЧ був використаний імпульсний метод вимірювання таких спектрів. Зразок освітлювався коротким імпульсом (t<sub>n</sub>=10 нс), після чого, з певною часовою затримкою, проводилось вимірювання інтенсивності сигналу ФЛ. При вимірюванні спектрів з коротким часом затримки, використовувалася стробоскопічна система реєстрації, в цьому випадку збудження відбувається у висхідній частині лазерного імпульсу [93]. Для довших інтервалів (від 1 мкс до 50 мс) використовувалася методика з «часовим вікном». У методі, заснованому на використанні імпульсного стробоскопічного осцилографа, для визначення часу затухання ФЛ використовується імпульсний лазер, швидкодіючий фотоелектронний помножувач (ФЕП) та імпульсний стробоскопічний осцилограф. Блок-схема стробоскопічної установки наведена на рис. 1.8.

В якості імпульсних джерел світла використовувались: азотний лазер ЛГИ-21 з тривалістю імпульсу 10 нс і потужністю в імпульсі в 3 кВт на довжині хвилі 337.1 нм. Частина світла, що падала на зразок, за допомогою кварцової пластини відправлялася на швидкодіючий фотоелемент, який запускає осцилограф. Сигнал з ФЕП через лінію затримки поступав на осцилограф. Такий підхід дозволяє виміряти амплітуду сигнала в ряді часових точок, які відраховуються від фіксованого нульового моменту. Кінцевий результат за допомогою системи АЦП перетворюються у цифрові значення для виведення на комп'ютер.



Рис. 1.8 Стробоскопічна система реєстрації спектрів ФЛ з РЧ. М – монохроматор, РЕМ – ФЕП, DL – лінія затримки, OS – імпульсний стробоскопічний осцилограф, РС – комп'ютер, S – експериментальний зразок; L1, L2, L3,L4 – лінзи; F1, F2– фільтри; Lamp – ртутна лампа ДРШ-250-2; Pd – фотодіод, Laser – лазер.

Установка дозволяє реєструвати спектри ФЛ з наносекундним РЧ. Для цього за допомогою осцилографа можна виставити час реєстрації спектра  $t_d$  по відношенню до імпульсу, який запускає систему.

# 1.6.2 Методика дослідження стаціонарних спектрів фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> та їх температурних залежностей

Дослідження спектрів стаціонарної ФЛ та їх температурної залежності проводилися за допомогою спектрометра MAYA2000-Pro (Ocean Optics), схема якого показана на рис. 1.9.



Рис. 1.9 Оптична схема USB- спектрометра МАҮА2000-Pro. 1 – SMAконектор, 2 – щілина, 3 – оптичний фільтр, 4 – коліматорне дзеркало, 5 – дифракційна гратка, 6 – фокусувальне дзеркало, 7,8 – детекторна система.

Стабілізація температури виконувалася за допомогою температурно регульованого рідинно-гелієвого кріостата з використанням системи стабілізації температури UTREKS з точністю 0.01К [48-52]. Спектри ФЛ збуджувалися за допомогою світлодіода з  $\lambda = 385$  нм та потужністю 20 мВт. У цьому випадку рівномірне освітлення поверхні зразка забезпечувалося за допомогою оптоволокна діаметром 600 мкм. Блок-схема експериментальної установки для дослідження стаціонарних спектрів ФЛ, а також їх температурних залежностей представлена на рисунку 1.8 [102].

### 1.6.3 Методика дослідження кінетичних залежностей інтенсивності сигналу окремих смуг спектра фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>

Дослідження кінетики затухання ФЛ проводилися при кімнатній температурі та при температурі T = 4.5 К. Вимірювання кінетики ФЛ на різних довжинах хвиль проводилось з використанням часово-корельованого (TCSPC) спектрометра LifeSpec2 (Edinburgh Instruments) (рис. 1.9). У цьому випадку зразки збуджували світлодіодним лазером EPL405 з  $\lambda$  = 405 нм і тривалістю імпульсу 60 пс Слід зазначити, що вимірювання кінетики ФЛ проводилося не для строго фіксованої енергії, а для певного енергетичного вікна, яке становило приблизно 5 меВ. Мінімальна пікова потужність лазера становила 80 мВт. Діаметр освітленої поверхні зразка становив близько 0.3 мм. Тривалість часу між імпульсами була такою, щоб досягалось повне затухання ФЛ. Блок-схема експериментальної установки для дослідження кінетики інтенсивності сигналу окремих спектральних смут ФЛ представлена на рисунку 1.10 [103].

Аналіз експериментальних результатів проводився за допомогою двох методів. Перший метод ґрунтується на апроксимації експериментальних даних за допомогою функції Кольрауша-Вільямса-Ваттса, тобто на використанні наступного рівняння:  $I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)^{\beta}}$  [54]. Це дозволяє отримати ряд важливих кінетичних параметрів досліджуваних кристалів, таких як середній час життя та загальний розподіл часу життя. Інший спосіб дозволяє отримати розподіл часу життя шляхом апроксимації експериментальних даних сумою експоненціальних функцій  $I(t) = \sum_{i=1}^{N} F_{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$  (до декількох сотень) з фіксованими проміжками часу. У цьому випадку ми можемо визначити розподіл часу життя з більш ніж одним піком, що пов'язані з різними процесами рекомбінації [44]. Для проведення кінетичного аналізу за допомогою цього метода ми використовували безкоштовну

демо-версію пропрієтарної програми Fluorescence Analysis Technology (FAST), розробленої компанією Edinburgh Instruments Ltd [55,56].



### Рис. 1.10 Схематичне зображення часово-корельованого однофотонного спектрометра LifeSpec2.

Це програмне забезпечення спеціально розроблене для аналізу даних, отриманих за допомогою спектрометра LifeSpec2. Більш докладний опис аналітичного процесу вивчення кінетичних даних та визначення відповідних рекомбінаційних часів життя можна знайти в нашій недавній роботі [44].

#### 1.6.4 Методика дослідження спектрів люмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> при збудженні Х-випромінюванням

Дослідження спектрів ХЛ, а також температурної та кінетичної залежностей інтенсивності сигналу такої люмінесценції шаруватих твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> проводились на спеціалізованій установці, блок-схема якої наведена на рис. 1.11. З метою захисту зразка від фонового освітлення та зовнішнього радіаційного випромінювання, експериментальний зразок розміщувався у

кріостаті. Збудження експериментального зразка Х-випромінюванням відбувалося крізь берилієве вікно кріостата, в той час як реєстрація люмінесценції – через кварцове вікно. Конструкція кріостата дає змогу проводити вимірювання в температурних режимах від 70 до 300 К (при охолодженні зразка за допомогою рідкого азоту, або нагріванні за допомогою вбудованої електричної пічки). Температура зразка під час вимірювання спектрів ХЛ була стабілізованою і змінювалася від 80 К до 440 К. Збудження Х-люмінесценції здійснювалося за допомогою трубки БХВ-Re (в режимі 20 кВ, 25 мА). Реєстрація люмінесценції здійснювалася з використанням одного з двох каналів: інтегрального або використанні інтегрального випромінювання спектрального. При каналу фотокатод фотоелектричного ФЕП-1. Для фокусується на помножувача спектрального розділення випромінювання експериментального зразка використовувався монохроматор МДР-2 з дифракційною граткою щільністю 600 штрихів на 1мм. Реєстрація та первинна обробка електричного сигналу здійснювалася за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення на персональному комп'ютері. Отримані спектри люмінесценції були скориговані з врахуванням спектральної чутливості фотопомножувачів [40,41].



Рис. 1.11 Блок-схема експериментальної установки для дослідження спектрів Х-люмінесценції, а також температурної та кінетичної залежностей інтенсивності сигналу ХЛ.

### 1.6.5 Методика дослідження спектрів фотодифузійного струму та фотопровідності твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>

Спектри фотопровідності (ФП) та фотодифузійного струму (ФДС) вимірювалися за допомогою установки КСВУ-23. для низькотемпературного вимірювання. Кристали поміщали в кріостат, температура в якому стабілізувалася системою УТРЕКС із точністю до 0.01 К. Для збудження спектрів ФДС використовувалась лампа КГМ-250 зі стабілізованим джерелом живлення. Реєстрація сигналів ФП та ФДС здійснювалась за допомогою вольтметраелектрометра В7-30.

Спектри ФДС вимірювали на плоскопаралельних зразках, товщина (d) яких задовольняла умові kd >> 1, тобто світло повністю поглиналося на передній поверхні кристала. Електроди In-Ga-Sn наносили у вигляді сітки на природні сколи кристала передньої та задньої поверхонь, відносно напрямку розповсюдження світла, та перевірялись на омічність. При освітленні таких зразків, внаслідок неоднорідного розподілу по глибині кристала надлишкових неосновних носіїв заряду виникає фото-дифузійний струм, направлений перпендикулярно до поверхні кристала. Поперечний переріз падаючого світла був однорідним, що виключало виникнення дифузії носіїв заряду перпендикулярно напрямку розповсюдження світла. У результаті встановлення рівноваги в ізольованому зразку виникає різниця потенціалів між освітленою і затемненою поверхнями кристала, яка визначає фото-електрорушійну силу Дембера. При проведенні вимірювання, вхідний опір електрометра був набагато менший питомого опору зразків, у результаті чого в експерименті вимірювався струм, близький до струму короткого замикання. Напрямок такого струму визначається напрямком градієнта концентрації носіїв заряду, тобто напрямком розповсюдження світла. Зразки збуджували неполяризованим монохроматичним світлом, тому врахування поляризації збуджуючого світла, яка виникає при використанні монохроматора, не проводилося. Полярність ФДС визначалась знаком заряду, що виникає на передній, освітленій поверхні зразка і була протилежною за знаком до полярності збуджених носіїв заряду. Таким чином, у даному випадку вимірювання спектра ФДС дозволяло визначити не тільки енергію, але і тип фотопереходів. Спектри ФДС нормувалися на однакову кількість падаючих квантів [53, 99]. Схематичне зображення експериментальної установки приведене на рисунку 1.12.



Рис. 1.12 Блок-схема експериментальної установки на базі спектральнообчислювального комплексу КСВУ-23, що використовувалась для вимірювання спектрів ФП та ФДС. 1 - лампа КГМ-250; 2 механічний переривач; 3 – еліптичне дзеркало; 4 – дзеркало; 5
вхідна щілина монохроматора; 6 - поворотні дзеркала; 7 – сферичні дзеркала; 8 – дифракційна гратка; 9 - вихідна щілина монохроматора; 10 – експериментальний зразок та система реєстрації ФП та ФДС.

#### РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ РЬСdI₂ ТА ЙОГО СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ІЗ РОЗДІЛЕННЯМ У ЧАСІ

### 2.1 Дослідження морфології поверхні об'ємних твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> методами сканувальної електронної мікроскопії

Як було зазначено раніше, тверді розчини  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$  були вирощені з використанням вертикального методу Бріджмана за допомогою прямого легування складових у герметичних кварцових ампулах під вакуумом 10<sup>-5</sup> Торр. Точка плавлення твердих розчинів становила 410°C. Вирощування кристала здійснювалося методом опускання ампули зі швидкістю приблизно 3 мм/год. Виготовлений злиток довжиною 30 мм і діаметром 8 мм було розщеплено перпендикулярно кристалічній осі *с*. Площа зразків становила 4х7 мм<sup>2</sup>, їх товщина - близько 3 мм.

На рисунку 2.1 показані СЕМ-зображення поверхні досліджених кристалів, де на вставці показано СЕМ-зображення для кристала PbI<sub>2</sub>. Видно, що ці тверді розчини являють собою об'ємні наноструктуровані матеріали, які містять НКЛ PbI<sub>2</sub> різних розмірів (від декількох нм до приблизно 200 нм) у кристалах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> [26].

Було показано, що такі НКЛ PbI<sub>2</sub> природно утворюються під час формування твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> [26]. Приведене на рисунку 2.1 зображення морфології поверхні твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> було отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A з використанням режиму зворотного розсіювання електронів (3PE). У цьому випадку, яскраві плями в зображеннях SEM вказують на утворення НКЛ у твердих розчинах за участю атомів Pb. Отже, яскраві плями в SEM-зображеннях твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> відповідають різним за розмірами НКЛ PbI<sub>2</sub>. Наприклад, на рисунку. 2.1 показані малі НКЛ (близько 10 нм) у зоні 1 та великі НКЛ (кілька сотень нм) або кристаліти субмікронних розмірів у зоні 2.



Рис. 2.1. СЕМ-зображення поверхні твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (X= 0.70), що показує морфологію поверхні кристала, отримане за допомогою СЕМ-мікроскопа JEOL JSM-T220A у режимі зворотного розсіювання електронів. На вставці представлено СЕМ-зображення кристала PbI<sub>2</sub>.

Крім того, були проведені дослідження морфології поверхні твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 50 XVP з модулем дисперсійного аналізу X-випромінювання при кімнатній температурі, результати яких показані на рис. 2.2. Як видно з рисунка 2.2 (б), де приведено зображення поверхні кристала, отримане в режимі реєстрації вторинних електронів і видимих фотонів, спостерігаються ділянки з різною інтенсивністю катодолюмінесценції. Тому дуже важливо визначити локальний хімічний склад кристала для різних ділянок поверхні.

Аналіз локального хімічного складу різних ділянок поверхні твердого розчину, виконаний за допомогою дослідження спектрів енергетичної дисперсії Хпроменів для областей, що проявляють різну інтенсивність катодолюмінесценції, показав, що інтенсивність ХЛ тісно пов'язана з концентрацією Pb у даній ділянці. Області, збагачені Pb, проявляють значно інтенсивнішу катодолюмінісценцію, ніж ділянки з меншим вмістом Pb.



Рис. 2.2 СЕМ-зображення поверхні твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (X = 0.70), отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 50 XVP у режимах зворотного розсіювання електронів (фазового контрасту) (а) та реєстрації вторинних електронів і видимих фотонів (б). Яскравість областей, представлених на рисунку 2.2 (б), відповідає інтенсивності їх катодолюмінесценції.

Варто зауважити, що спостерігаються області поверхні кристалів, збагачені Pb, яскравість яких, візуально, є приблизно однаковою, однак вміст атомів Pb у них дещо відрізняється. Слід зазначити, що глибина проникнення збуджуючого Х-випромінювання становить порядку одиниць мкм. Таким чином, ΜИ припускаємо, що різні концентрації Рb та Cd для різних плям можуть бути викликані неоднорідним складом кристала як на поверхні, так і в об'ємі, тобто вони  $\varepsilon$  результатом існування шарів  $PbI_2$  та  $CdI_2$  різної товщини, розташованих паралельно поверхні кристалу. Очевидно, що для цих плям існування НКЛ PbI<sub>2</sub> є переважаючим. Варто також наголосити, що інтенсивність свічення кристалів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> зростає зі зростанням вмісту PbI<sub>2</sub> лише у вузькій області концентрацій X і оптимальною є загальна концентрація  $X \approx 0.7$ . Така поведінка, на нашу думку, зумовлена тим, що при досягненні такої концентрації в твердому розчині виникають оптимальні умови для формування максимальної кількості малих НКЛ PbI<sub>2</sub> в матриці CdI<sub>2</sub>. Зі зменшенням загальної концентрації PbI<sub>2</sub> зменшується загальна кількість HЧ PbI<sub>2</sub>, що формуються природним чином у матриці CdI<sub>2</sub>, в той час як збільшення концентрації PbI<sub>2</sub> веде до агрегації таких HЧ та утворення мікрокристалітів PbI<sub>2</sub> субмікронного та більших розмірів, які не проявляють інтенсивної люмінесценції при кімнатній температурі. Детальніше природу люмінесценції, що властива твердим розчинам PbCdI<sub>2</sub> та механізми її формування розглянуто в розділі 3.

#### 2.2 Дослідження кристалічної структури твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> на основі результатів аналізу дифракції Х-променів

В результаті дослідження спектрів дифракції Х-променів (рис. 2.3), проведених за допомогою дифракційної системи STOE STADI P, була виявлена присутність фаз PbI<sub>2</sub> 4H-політипу та CdI<sub>2</sub> 4H-політипу, а також PbI<sub>2</sub> - та CdI<sub>2</sub> - фаз 2H-політипу. Показано відсутність будь-яких металічних включень атомів Pb або Cd.



Рис. 2.3 Спектри дифракції Х-променів твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Представлено експериментальні результати для кристалів Pb<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>I<sub>2</sub> (криві 1) та теоретично розраховані (криві 2) спектри для PbI<sub>2</sub> (а) та CdI<sub>2</sub> (b) 4-Н політипу.

Слід зазначити, що утворення кластерів кадмію, що спостерігається для нестехіометричних чистих кристалів CdI<sub>2</sub> внаслідок довгострокових ефектів старіння, може впливати на оптичні властивості кристалів CdI<sub>2</sub> [70-72]. Відсутність металічних кластерів, у свою чергу, вказує на те, що яскраві плями на CEM-

зображенні твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> відповідають виключно НКЛ PbI<sub>2</sub> різних розмірів.

Слід зазначити, що металічні кадмієві кластери в шаруватих кристалах CdI<sub>2</sub> можуть утворюватися під час росту нестехіометричних кристалів [70]. Радіуси цих кластерів знаходяться в діапазоні від 10 до 500 нм. У цьому випадку такі металічні кластери викликають додаткові смуги поглинання в спектральному діапазоні 360-430 нм. Крім того, з'являються смуги люмінесценції при 660-670 нм. Інтенсивність цих смуг випромінювання зростає з ростом концентрації Cd до  $10^{-2}$  мол.% [71]. При концентраціях, згаданих вище, смуги ФЛ зникають. Довготривале старіння кристалів CdI<sub>2</sub> також приводить до модифікації їх низькотемпературних спектрів люмінесценції, а саме до появи випромінювання при близько 2.0 еВ. Показано, що це випромінювання спричинене утворенням нанофаз CdI<sub>2</sub> на поверхні кристала [72]. Як було зазначено вище, для досліджуваних нами твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> утворення будь-яких металічних кластерів не спостерігалося. Таким чином, вони не впливають на структуру спектрів ФЛ.

#### 2.3 Дослідження спектрів фотолюмінесценції із розділенням у часі кристалів PbCdI<sub>2</sub> та встановлення розподілу наночастинок PbI<sub>2</sub> за їх розмірами

В даному розділі вивчається динаміка екситонів у шаруватих НКЛ PbI<sub>2</sub>, яка може допомогти визначити природу інтенсивних спектрів фото- і Хлюмінесценції цих кристалів при кімнатній температурі. З цією метою були проведені дослідження спектрів ФЛ з РЧ, а також дослідження спектрів ХЛ для цих кристалів. Слід зазначити, що раніше дослідження ФЛ з РЧ для шаруватих напівпровідникових НКЛ не проводилися. Розуміння такої динаміки є важливим, оскільки рівень інтенсивності випромінювання ансамблів НКЛ PbI<sub>2</sub> визначає ефективність цих сцинтиляційних детекторних матеріалів. Крім того, дані дослідження дозволяють встановити середній розмір наночастинок PbI<sub>2</sub> в матриці CdI<sub>2</sub> та їх розподіл по розмірах. Спектри ФЛ досліджених твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  (X=0.70) з РЧ при кімнатній температурі представлені на рисунку 2.4. Спектр з  $\tau_d = 0.7$  нс (крива 1), де  $\tau_d$  - час затримки реєстрації сигналу, містить інтенсивну довгохвильову (ДХ) і слабку короткохвильову (КХ) смуги в спектральних діапазонах 500-750 і 400-450 нм, відповідно. Остання (короткохвильова) смуга також представлена на вставці на рис. 2.4 у збільшеному вигляді. Було показано, що ця смуга відповідає випромінюванню вільних екситонів у малих НКЛ PbI<sub>2</sub>, що утворюються в кристалічній матриці Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> всередині кристалічних шарів, для яких проявляється квантово-розмірний ефект (для об'ємного кристала максимум екситонної смуги ФЛ лежить поблизу 500 нм [7]).



Рис. 2.4 (а) Спектри ФЛ з РЧ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> при T = 300 К. Криві 1-3 відповідають затримці у часі відповідно 0.7, 20 та 800 нс. Крива 4 відповідає стаціонарному спектру ФЛ. (b). На вставці представлено спектр ФЛ делокалізованих екситонів в НКЛ PbI<sub>2</sub>.

Поява екситонних станів у кристалах  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  зумовлена збудженням іонів  $Pb^{2+}$  і передачею енергії між ними. Є два екситонних стани симетрії:  $\Gamma^{3-}$  і  $\Gamma^{1-}$ , які

пов'язані з  ${}^{3}P_{1-}$  і  ${}^{3}P_{0-}$ станами ізольованих іонів Pb<sup>2+</sup>, відповідно. Найнижчий  $\Gamma^{1-}$  стан є строго дипольно-забороненим, а для екситонного стану  $\Gamma^{3-}$  оптичний перехід частково дипольно-дозволений [12].

Структура КХ смуги відображає випромінювання вільних екситонів в НКЛ PbI<sub>2</sub> різних розмірів. У наближенні ефективної маси, припускаючи, що нескінченна тривимірна потенційна яма обмежує як електрони, так і дірки в межах шаруватого НКЛ, було показано, що короткохвильове зміщення лінії ФЛ екситона в результаті квантово-розмірного ефекту має наступний вигляд [96]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu_{xy}} \left[ \frac{n_x^2 \pi^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2 \pi^2}{L_y^2} \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \left[ \frac{n_z^2 \pi^2}{L_z^2} \right]$$
(2.1)

де х і у - координати в площині шару, z –координата, перпендикулярна площині шару,  $n_i = 1$  для найнижчого екситонного переходу,  $L_i$  - розміри НКЛ у відповідних напрямках, а  $\mu_{xy}$  та  $\mu_z$  - приведені ефективні маси екситонів всередині площини шару і перпендикулярно до нього, відповідно.

Беручи до уваги виміряне синє зміщення енергії екситона для НКЛ, значення  $\mu_{xy}=0.32 \text{ m}_0 \text{ i } \mu_z = 1.4 \text{ m}_0 ([47]) \text{ i використовуючи рівняння 2.1, було визначено середні поперечні розміри <math>L_{xy}$  для НКЛ при  $L_z = 1.4$  нм (два шари) і  $L_z = 2.1$  нм (три шари). Ці дані представлені на рисунку 2.5 (а). Ми припустили, що НКЛ з  $L_z = 1.4$  нм є найбільш імовірними, оскільки для 4Н політипів елементарна комірка містить два кристалічних шари. Інтенсивність різних компонентів у спектрі ФЛ КХ смуги дозволяє отримати гістограму розподілу розмірів НКЛ у Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (X = 0.70), яка показана на рисунку 2.5 (b).

Ці дані вказують на те, що середній поперечний розмір НКЛ становить біля 2.5 нм, що дуже близько до одного з "магічних" чисел для НКЛ PbI<sub>2</sub> (2.9 нм [47]). Таким чином, НКЛ, що спостерігалися в досліджуваній кристалічній матриці, являють собою квантові диски із середнім поперечним розміром 2.5 нм та висотою 1.4 нм.

Інтенсивна ДХ смуга на рис. 2.4 зумовлена ФЛ АЛЕ. Згідно роботи [38], для НКЛ PbI<sub>2</sub> ці стани можуть існувати на розтягнутих зв'язках Pb-I на поверхні НКЛ. Видно, що для τ<sub>d</sub> = 0.7 нс максимум смуги спостерігається приблизно при 630 нм. Ці спектри також показують, що ΦЛ вільних екситонів зникає для часів затримки більших, ніж 0.7 нс.



Рис. 2.5 Залежність синього зміщення енергії екситона від середнього поперечного розміру НКЛ, отримана з використанням рівняння 2.1 (а). Гістограма розподілу розмірів НКЛ у Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> (X= 0.70) (b).

У той же час, у спектральному діапазоні близько 600 нм відбувається збільшення інтенсивності ФЛ. Це зменшує напівширину смуги і зміщує її максимум у КХ область до 585 нм протягом наступних 800 нс. Формування станів АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub> можна розглядати з використанням схематичної енергетичної діаграми в конфігураційних координатах, представленої на рис. 2.6 (а), де показані основний (G), нормальний (делокалізований) екситонний (E) стан і стан АЛЕ (STE).



Рис. 2.6 Схематична конфігураційна діаграма зв'язку Рb-I на поверхні НКЛ, яка показує збудження з основного стану (G) до першого збудженого (екситонного) стану (E) та ФЛ з АЛЕ до основного стану (a). Залежність заселеності STE-стану (N<sub>2</sub>) від функції ΔU / kT для різних значень ω<sub>1</sub> / ω<sub>2</sub>., де ω<sub>1</sub> та ω<sub>2</sub>- частоти вібрації в станах G і АЛЕ, відповідно (b).

Конфігураційна координата Q відповідає розтягуванню зв'язку Pb-I. Для  $Q_0$  основний і перший збуджений стани є делокалізованими (внутрішня яма), а для  $Q \ge Q1$  електронно-діркова пара локалізована на одинарному зв'язку (зовнішня яма). Отримані результати показують, що стани АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub> є стабільними станами, в той час як екситонний стан Е являє собою метастабільний стан, тобто зовнішня яма глибша внутрішньої.

При кімнатній температурі стани АЛЕ формуються в основному за рахунок теплової активації делокалізованих екситонів через бар'єр [39]. Аналіз отриманих результатів показує, що ФЛ поблизу 630 нм зумовлена утворенням АЛЕ за участю більших НКЛ ( $L_{xy} \ge 2R_B$ ). Екситони, що збуджуються в НКЛ з середнім  $L_x=2.5$  нм (<2 $R_B$ ), відповідають за формування АЛЕ в області біля 600 нм. Структура ФЛ, що спостерігається в цій спектральній області, відображає участь екситонів, збуджених в НКЛ різних розмірів. Температурна активація делокалізованих екситонів для більших НКЛ до станів АЛЕ відбувається швидше, ніж для менших НКЛ.

Крім того, може мати місце Форстерівська передача енергії (ПЕ) між НКЛ різних розмірів у результаті диполь-дипольної взаємодії [97,98]. Форстерівська швидкість для прямозонних напівпровідників в основному визначається спектральним перекриттям спектрів випромінювання і поглинання НКЛ [97]. У результаті ПЕ від менших (донор) до більших (акцептор) НКЛ заселеність рівнів екситонів у внутрішній ямі для останніх НКЛ буде збільшуватися. Це підвищить ефективність їх термостимульованого переходу до станів АЛЕ. Спостереження КХ смуги ФЛ для  $\tau_d = 0.7$  нс вказує на наявність НКЛ, які не беруть участі в ПЕ, що, ймовірно, пов'язано з відсутністю ефективних резонансних акцепторних НКЛ поблизу цих донорних НКЛ [98].

В стані теплової рівноваги при температурі Т відносна заселеність між внутрішньою (N<sub>1</sub>) і зовнішньою (N<sub>2</sub>) ямами визначається наступною функцією переносу [39]:

$$N_2 = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{KT}} / \left[1 + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{KT}}\right]$$
(2.2)

де  $\Delta U$  - різниця енергій основних коливальних станів верхніх ям, як показано на рис. 2.6 (a),  $\omega_1$  і  $\omega_2$  - частоти коливань у ямах, а  $N_1 = 1 - N_2$ . На рисунку 2.6 (b) показана залежність  $N_2$  від  $\Delta U / kT$  при різних значеннях  $\omega_1 / \omega_2$ . Видно, що  $N_2 \approx 1$ для  $\Delta U / kT \ge 5$ . 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  $\Delta U \ge 5 \text{ kT}$ , тобто для НКЛ, що спостерігаються в PbI<sub>2</sub>, стан АЛЕ дійсно є стабільним станом.

Інший механізм перенесення заселеності з внутрішньої ями в зовнішню яму пов'язаний із квантовомеханічним тунелюванням через бар'єр  $\Delta E$  [39], який може бути ефективним при низьких температурах, коли механізм термічної активації дуже малоймовірний. Тунелювання відбувається за участю двоямних коливань, тобто коливань у внутрішній і зовнішній ямах, для яких енергетичні рівні однакові. Для внутрішньої ями найнижче двоямне коливання є основним вібронним станом, тоді як для зовнішньої ями воно відповідає одному зі збуджених вібронних станів. Ймовірно, для НКЛ PbI<sub>2</sub> процес тунелювання буде повільнішим, ніж термічна активація.[39]. На рисунку 2.7 (а) показані низькотемпературні (4.5 К) спектри ФЛ з РЧ, де емісія АЛЕ спостерігається тільки для стаціонарного спектра ФЛ. Максимум смуги ФЛ АЛЕ зміщується в ДХ область у порівнянні зі спектром при кімнатній температурі, що зумовлено випромінюванням АЛЕ з найнижчого вібронного стану зовнішньої ями [38]. Спостереження вільних екситонів для НКЛ при Т = 4.5 К у стаціонарному спектрі ФЛ разом з випромінюванням АЛЕ пояснюється періодичним осциляційним перерозподілом заселеності між цими двома ямами, який є характерним при тунелювальному механізмі перерозподілу заселеності [39]. Смуга ФЛ близько 500 нм зумовлена випромінюванням вільних екситонів для НКЛ великих розмірів (значно більших, ніж R<sub>B</sub>).

Слід зазначити, що для цих НКЛ не спостерігається ефект синього зміщення енергії екситона в результаті квантово-розмірного ефекту. Тому енергія випромінювання вільних екситонів для цих НКЛ і для об'ємних кристалів PbI<sub>2,</sub> однакова.



Рис. 2.7 (а) Спектри ФЛ із РЧ твердих розчинів Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> при T = 4.2 К. Криві 1-2 відповідають часу затримки 0.7 та 15 нс відповідно. Крива 3 відповідає стаціонарному спектру ΦЛ. (b) Спектр ХЛ твердих розчинів Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> при T = 300 К.

Оскільки кристали йодиду свинцю є перспективними для розробки матеріалів сцинтиляційних детекторів, були також проведені дослідження ХЛ твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  при кімнатній температурі, результати яких показані на рисунку 2.7 (b). В даному випадку максимум енергії і форма смуги випромінювання аналогічні до тих, що відповідають широкій смузі ФЛ, представленій вище. Це означає, що природа обох смуг також однакова. Таким чином, тверді розчини  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  можна розглядати як нові сцинтиляційні матеріали, в яких ХЛ визначається випромінювальною рекомбінацією АЛЕ в шаруватих напівпровідникових НКЛ і можуть називатися наноструктурованими сцинтиляторами (або наносцинтиляторами).

#### Основні результати та висновки до розділу 2

- Проведено дослідження морфології поверхні та особливостей кристалічної структури гетерогенного твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Встановлено присутність фаз PbI<sub>2</sub> 4H-політипу та CdI<sub>2</sub> 4H-політипу та фаз PbI<sub>2</sub>- і CdI<sub>2</sub> 2H-політипу. Показано відсутність будь-яких металічних включень атомів Pb або Cd.
- Виявлено та досліджено утворення НКЛ PbI<sub>2</sub> в кристалічній матриці CdI<sub>2</sub>, які розташовуються в межах шарів і являють собою квантові диски із середнім діаметром 2.6 нм та висотою 1.4 нм.
- Проведено дослідження стаціонарних спектрів ФЛ та спектрів ФЛ з РЧ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Отримані результати пояснені з використанням моделі АЛЕ екситонів на зв'язках Pb-I на поверхні нанокристалів, які утворюються в результаті термічної активації або квантового тунелювання делокалізованних екситонів через бар'єр при кімнатній температурі і температурі рідкого гелію, відповідно.
- Запропоновано механізм автолокалізації екситонів, пов'язаний із деформацією іонно-ковалентних зв'язків Рb–I на поверхні НКЛ.
- Встановлено, що перехід із делокалізованих в АЛЕ стани відбувається, в основному, в результаті термічної активації або квантово-механічного тунелювання при температурах 300 та 4.2 К, відповідно. Показано, що ці процеси при кімнатній температурі є швидкими і відбуваються в субнаносекундному і наносекундному часовому проміжку, а їх швидкість залежить від розмірів НКЛ.

#### РОЗДІЛ З. ПРИРОДА СПЕКТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ РЬСdI2

В даному розділі представлено дослідження, спрямовані на встановлення природи процесів випромінювальної рекомбінації в шаруватих твердих розчинах PbCdI<sub>2</sub> із НКЛ PbI<sub>2</sub> різного розміру. Розуміння цих процесів є важливою проблемою, яка представляє інтерес як для фізики, так і для матеріалознавства, оскільки глибокі поверхневі стани в НКЛ можуть значно впливати на інтенсивність ФЛ при кімнатній температурі і, таким чином, на ефективність цих сцинтиляційних матеріалів.

# 3.1 Температурна залежність спектрів фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>, їх аналіз та встановлення природи рекомбінаційних процесів

### 3.1.1 Фотолюмінесценція екситонів і донорно-акцепторних пар у великих нанокластерах PbI<sub>2</sub>

На рисунку 3.1 представлена температурна залежність спектрів  $\Phi Л$  досліджених твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  (X = 0.70) у тривимірному вигляді.



Рис. 3.1 Тривимірна картина температурної залежності спектрів ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>.

Видно, що в таких спектрах проявляється ряд смуг з різною інтенсивністю, розташуванням і шириною, які сильно перекриваються між собою. Розділення і апроксимація окремих піків у спектрах проводилися з використанням інструменту «Peak analyzer» в OriginPro 8 [60,68].

Температурна залежність спектрів стаціонарної ФЛ досліджених твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  (X = 0.70) представлена на рисунку 3.2 (A). Було виявлено, що спектри ФЛ, які спостерігаються при різних температурах, найкраще можуть бути описані шістьма компонентами, як показано на рисунку 3.2 (B) при T = 4.5 К.



Рис. 3.2 ФЛ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> при різних Спектри температурах (А). Спектр ФЛ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (X=0.70) при 4.5 К. (В) Криві 1-6 відповідають смугам Е, D1, D2, АЛЕ, G1 i G2 ФЛ, які пов'язані екситонним 3 випромінюванням, викликаним рекомбінацією зв'язаних і вільних екситонів, рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю дрібних акцепторних центрів, рекомбінацією АЛЕ станів, рекомбінацією вільних електронів i глибокого рекомбінацією акцепторного центра, а також донорноакцепторних пар за участю глибоких акцепторних центрів, відповідно.

При низьких температурах у короткохвильовій спектральній області випромінювання спостерігається вузька інтенсивна лінія ФЛ при 4947 Å (2.508 eB), яка відповідає емісії екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах, а саме D°X-лінії [58]. Енергетичне положення цієї лінії близьке до енергетичного положення лінії екситона (2.509 eB), що спостерігається для твердих розчинів Рb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> 4H-модифікації з низькою концентрацією атомів Cd (X=0.02) [7]. Це означає, що спостережувана вузька лінія ФЛ при 2.508 еВ зумовлена екситонним випромінюванням у великих НКЛ PbI<sub>2</sub> з низькою концентрацією атомів Cd.

Температурні залежності енергетичного положення, повної ширини на половині висоти (напівширини) та інтегральної інтенсивності цієї лінії ФЛ, яку ми назвали Е-лінією, показані на рисунку 3.3. Зокрема, температурна залежність енергетичного положення цієї лінії (рис. 3.3 (А)) вказує на те, що воно залишається незмінним до 10 К, а потім зміщується до 4927 Å (2.516 еВ) при T = 80 К. Слід зазначити, що енергетичне положення цієї лінії визначається випромінюванням як зв'язаних, так і вільних екситонів. Внесок останніх зростає з температурою і стає домінуючим при Т, вищій 50 К. Це припущення підтверджується вимірами ΦЛ температурної залежності значення напівширини лінії екситонів (рисунок 3.3 (В)), яка спочатку збільшується з температурою до 50 К, а потім більш зменшується при високих температурах. Це вказує на те, ЩО випромінювання вільних екситонів є вирішальним фактором у температурному діапазоні вище 50 К. Сильне зниження інтегральної інтенсивності екситонної лінії при Т, вищій, ніж 50 К, зумовлене також зменшенням вкладу зв'язаних екситонів з підвищенням температури.



Рис. 3.3 Залежність параметрів смуги екситонної ФЛ від температури. Температурна залежність інтегральної інтенсивності та енергетичного положення максимума смуги екситонної ФЛ (А). Температурна залежність значення напівширини смуги Е (В).

Інша інтенсивна смуга ФЛ при 5079 Å (2.441 eB) співпадає зі смугою ФЛ в об'ємному кристалі PbI<sub>2</sub> і відповідає рекомбінації донорно-акцепторних пар (ДАП) [12,58]. У цьому випадку смуга ФЛ, названа смугою D1, пов'язана зі стехіометричними дефектами всередині наночастинок [20,27,31-34]. Зазвичай ця смуга для кристалів PbI<sub>2</sub> виявляє тонку структуру на довгохвильовому крилі, пов'язаному з випромінюванням LO-фононів. Відсутність структури для твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> може бути викликана сильною електрон-фононною взаємодією, що призводить до її розмивання.

Інша причина може бути пов'язана з неоднорідністю досліджуваної системи. Слід зазначити, що для кристала PbI<sub>2</sub> спостерігалася ще одна смуга ФЛ, викликана рекомбінацією ДАП (смуга D2) при 2.413 еВ, пов'язана з більш глибоким акцепторним центром [12]. У випадку твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> ці смуги спостерігаються в результаті апроксимації спектральної смуги ФЛ декількома піковими функціями, як показано на рисунку 3.2 (В).

Енергія іонізації донорних та акцепторних центрів може бути отримана за допомогою фотоелектричних досліджень, результати яких показані на рисунку 3.4. У спектрі фотопровідності (ФП) спостерігається вузька лінія при 2.465 еВ. Щоб визначити тип переходу фотоіонізації, який відповідає цій лінії ФП, були проведені дослідження ФДС. Було виявлено, що лінія при 2.470 еВ проявляє від'ємну полярність, і енергетично співпадає з положенням лінії ФП. Це вказує на те, що ця лінія зумовлена фотоіонізаційними переходами електронів з валентної зони на відносно глибокий донорний рівень. Структура, яка спостерігається на низькоенергетичному крилі лінії ФП, зумовлена оптичними переходами з поглинанням декількох LO-фононів. Їх енергія становить близько 15 меВ (120 см<sup>-1</sup>), що збігається з енергією  $A_{2u}(LO)$  -фонона в PbI<sub>2</sub> 4H політипу.

Ширина забороненої зони кристала PbI<sub>2</sub> приблизно дорівнює енергетичному положенню вільного екситона плюс його енергія зв'язку. Енергетичне положення вільного екситона визначається енергією D<sup>o</sup>X-лінії (2.508 eB) плюс енергія зв'язку цього екситонного комплексу (близько 10 меB), тобто 2.518 eB. Беручи до уваги

значення 63 меВ для енергії зв'язку екситона, ми отримали ширину забороненої зони, рівну 2.581 еВ. Таким чином, енергія фотоіонізації донорного рівня становить 111 меВ. Ця енергія близька до енергії донорного рівня в кристалі PbI<sub>2</sub> (110 меВ) [61].



Рис. 3.4 Спектри ФП (А) та ФДС (В) кристала PbCdI<sub>2</sub>.

Слід зазначити, що в короткохвильовій області спектра ФП спостерігаються три смуги малої інтенсивності: при 2.488 eB, 2.503 eB i 2.582 eB. Остання смуга, очевидно, відповідає оптичним переходам з верхньої частини валентної зони до дна зони провідності і практично збігається з шириною забороненої зони кристала PbI<sub>2</sub> (2.581 eB), визначеною вище. Смуги при 2.488 eB i 2.503 eB, очевидно, зумовлені оптичними переходами з акцепторних рівнів у зону провідності. У результаті, енергії фотоіонізації акцепторних центрів рівні 93 меB i 78 меB, відповідно.

Раніше спостерігався акцепторний рівень з енергією 72 меВ, пов'язаний з рекомбінацією ДАП у кристалі PbI<sub>2</sub> [62]. Вважалось, що цей акцепторний центр спричинений внутрішніми дефектами, а саме, вакансією свинцю всередині наночастинок [31-34]. Інший акцепторний рівень може бути пов'язаний з залишковими домішками, оскільки енергетичне положення смуги D2 сильно залежить від зразків кристалів. Слід зазначити, що характер випромінювання ДАП при енергії 2.38-2.43 еВ підтверджується відсутністю будь-яких смуг ФП або ФДС у цьому спектральному діапазоні, як показано на рисунку 3.4. Таким чином, для

великих НКЛ PbI<sub>2</sub>, де кількість атомів в об'ємі значно більша, ніж на поверхні, випромінювання при низьких температурах, в основному, визначається рекомбінацією вільних екситонів і ДАП, аналогічно об'ємному кристалу PbI<sub>2</sub>.

Енергія випромінюваного світла, пов'язана з нуль-фононною ДАП-лінією, визначається таким рівнянням:

$$E = E_G - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon R}$$
(3.1)

де  $E_g$  - енергія забороненої зони,  $E_D$  і  $E_A$  - енергії іонізації донорних і акцепторних центрів, відповідно,  $e^2/\epsilon_0 \epsilon R$  - кулонівська енергія двох іонізованих домішкових центрів досліджуваного матеріалу, е - елементарний заряд і R - середня відстань між ДАП [63,64]. Було встановлено, що ФЛ смуги D1 при T  $\leq$  20 К визначається ДАП зі значенням R<sub>1</sub>, рівним 3.1 нм. Для смуги D2 ФЛ відбувається через випромінювання ДАП зі значеннями R<sub>2</sub> = 6.0 нм (4.5 K) і R<sub>2</sub> = 4.8 нм (30 K). Інтегральна інтенсивність смуг D1 і D2 сильно зменшується зі зростанням температури від 4.5 до 70 К. Таким чином, рекомбінація екситонів і ДАП, яка зазвичай визначає випромінювання об'ємних кристалів PbI<sub>2</sub>, сильно знижується з підвищенням температури і може значно погіршити сцинтиляційну ефективність матеріалу.

### 3.1.2 Фотолюмінесценція автолокалізованих екситонів у малих нанокластерах PbI<sub>2</sub>

Як видно з рисунка 3.2 (А), спектри ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  також містять, щонайменше, дві широкі смуги, які визначають інтенсивність випромінювання при більш високих температурах (Т  $\geq$  60 K). Результати апроксимації окремих піків у спектрах ФЛ, показані на рисунку 3.2 (В) (криві 4-6), виявляють три широкі смуги при 5411 Å (2.291 еВ), 5975 Å (2.075 еВ) і 6827 Å (1.816 еВ) при 4.5 К. Слід зазначити, що ці смуги ФЛ визначають свічення твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  в спектральній області від 5000 Å (2.480 еВ) до 7500 Å (1.650 еВ) від низької і до кімнатної температури. Як було зазначено раніше, в

результаті досліджень за допомогою ФЛ-спектроскопії з РЧ, було встановлено, що випромінювання в спектральній області 5300-6000 Å зумовлене рекомбінацією АЛЕ-станів, локалізованих на поверхневих дефектах НКЛ PbI<sub>2</sub> дуже малих розмірів.

Слід зазначити, що існує значна різниця між дослідженнями за допомогою ФЛ-спектроскопії з РЧ і дослідженнями кінетики ФЛ. У останньому випадку ми тільки час затухання ФЛ, тобто час життя певних типів отримуємо випромінювальних центрів. У той же час метод ФЛ-спектроскопії з РЧ дозволяє вимірювати спектри ФЛ для різних значень часу затримки ФЛ, тобто вивчати еволюцію структури спектра ФЛ у часі. У цьому випадку ми можемо отримати інформацію про динаміку процесів рекомбінації для досліджуваної спектральної області та визначити природу емісійних центрів, відповідальних за спектри ФЛ, при різних часах затримки ФЛ. Таким чином, використовуючи цей метод, ми встановили присутність структурної смуги в спектрі ФЛ досліджуваного кристала в короткохвильовій області. Аналіз даної смуги дозволив ідентифікувати структуру, викликану проявом квантово-розмірного ефекту для вільних екситонів i, таким чином, непрямо встановити присутність невеликих НКЛ PbI<sub>2</sub> різних розмірів у твердих розчинах PbCdI<sub>2</sub>. Зокрема, було виявлено, що вільні екситони для дуже малих НКЛ спостерігаються для часу затримки спектра  $\tau = 0.7$  нс. Для значень т>1 нс випромінювання вільних екситонів для дуже малих НКЛ не виникає, тому що вони переходять в автолокалізований стан. Це також дозволяє визначити розміри дуже малих НКЛ із середніми латеральними розмірами L<sub>xy</sub>=2-4 нм і L<sub>z</sub>=1.4 нм, де х і у - координати в площині шару, z - координата, перпендикулярна площині шару [26]. Таким чином, спостережувані НКЛ у досліджуваній кристалічній матриці є квантовими дисками. Радіус екситона в об'ємному кристалі PbI<sub>2</sub> становить 1.9 нм [7]. Оскільки середні розміри L<sub>xv</sub> порівнянні з радіусом Бора екситона в об'ємному кристалі, наявність таких НКЛ накладає ефект квантово розмірного обмеження на екситони. Ми вважаємо, що широка смуга ФЛ при 5411 Å може бути викликана рекомбінацією АЛЕ станів. Звичайно, в цьому випадку ми можемо тільки припустити можливість наявності

НКЛ PbI<sub>2</sub> таких малих розмірів. Безсумнівно, щоб отримати прямі докази присутності таких НКЛ, потрібно детально дослідити структурні властивості твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub>, які планується провести в майбутньому. Таким чином, у даний час випромінювання широкої смуги при 5411 Å (2.291 eB), (компонента 4 спектрів ФЛ), ми будемо розглядати як викликане рекомбінацією станів АЛЕ. Нижче наводяться дані детального експериментального аналізу температурної залежності смуги ФЛ, пов'язаної з станами АЛЕ для малих НКЛ. Ми вважаємо, що такий аналіз буде також застосовний i корисний будь-яких для наноструктурованих напівпровідникових систем для отримання важливої інформації про стани АЛЕ для НКЛ різних розмірів, а також їх температурну еволюцію.

Раніше [38,39] була теоретично розглянута природа, збудження, заселеність і динаміка станів АЛЕ, з використанням кремнієвих НКЛ як прикладу. Оскільки ця модель була розроблена з використанням емпіричної моделі сильної взаємодії та принципового розрахунку локальної густини, такі люмінесцентні стани не є специфічними для кремнієвих НКЛ і повинні проявлятися також і в інших напівпровідникових НКЛ [38,39].

Було показано, що ці стани утворюються на ізольованих розтягнутих зв'язках Si-Si [39]. Таким чином, аналіз емісії АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub> виконується за допомогою запропонованої вище моделі АЛЕ. У даному випадку стани АЛЕ можуть існувати на розтягнутих зв'язках Pb-I на поверхні НКЛ [26]. Поява таких розтягнутих зв'язків в анізотропних НКЛ PbI<sub>2</sub> спостерігалася раніше [6].

Щоб продемонструвати формування станів АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub>, представлені схематичні енергетичні діаграми в конфігураційних координатах (рисунок 3.5). Для НКЛ різних розмірів показані основний стан (G), енергетичний стан , що відповідає делокалізованим (вільним) екситонам (E) і стани АЛЕ (STE).



Рис. 3.5 Схематична конфігураційна діаграма зв'язку Pb - I (d) на поверхні НКЛ, яка показує збудження з основного стану (G) в перший збуджений (екситонний) стан (Е) і ФЛ з АЛЕ екситонів (STE) в основний стан для НКЛ різних розмірів:  $L_1$  (A) і  $L_2$  (B), де  $L_1 > L_2$ . Е - енергія основного коливального стану, V - енергія вершини бар'єра, тобто величина (V - E) являє собою висоту бар'єра  $\Delta$ , значення  $\Delta^*$  являє собою різницю енергій між мінімумами зовнішньої (STE) і внутрішньої (E) ями. V\* -E\* бар'єру, пов'язана невипромінювальною висота 3 рекомбінацією АЛЕ в основний G-стан шляхом квантовомеханічного тунелювання. Горизонтальні тонкі (пурпурні) і товсті (сині) лінії у внутрішній і зовнішній ямах відповідають одинарним коливальним і подвійним рівням відповідно. Вертикальні (1, 2) і (1', 2') стрілки відповідають оптичним переходам з вібронних станів у лівій точці перегину і правій точці перегину відповідно (1, 1' стрілки і 2, 2' стрілки пов'язані з двоямним коливальним рівнем і з одинарним коливальним відповідно). рівнем зовнішньої ями, Товщина стрілок відображає значення ймовірності оптичних переходів. (C) ілюстрація Схематична утворення станів АЛЕ при деформуванні зв'язків Рb-І на поверхні НКЛ.

Було виявлено, що стани АЛЕ можуть бути стабільними або метастабільними станами залежно від відносного положення потенціальних кривих, які відповідають делокалізованим екситонам і станам АЛЕ. Слід зазначити, що енергія станів АЛЕ певною мірою залежить від розміру НКЛ, як це показано на
рисунку 3.5 [38]. У той же час енергія делокалізованних екситонів сильно зростає для малих НКЛ, що зумовлено розширенням забороненої зони, викликаним квантово-розмірним ефектом. Слід зазначити, що стани АЛЕ в основному існують на поверхнях НКЛ, де пружна взаємодія атомів матеріалу слабша, ніж в об'ємі. Таким чином, для малих НКЛ стани АЛЕ можуть бути стабільними. Згідно цій діаграмі енергетичних рівнів, внутрішня і зовнішня ями співіснують і пов'язані з делокалізованими екситонами і станами АЛЕ, відповідно [39]. У цьому випадку діаграма показує залежність різних енергетичних рівнів від міжатомної відстані Pb-I (d) на поверхнях НКЛ.

Механізм непрямого збудження з фотозбуджених станів делокалізованих екситонів шляхом термічної активації та квантового тунелювання, а також безпосереднього збудження від G-стану до стану АЛЕ як функція розміру НКЛ був визначений теоретично [39]. Виявлено, що крім окремих коливальних станів основного стану і станів у внутрішніх та зовнішніх ямах, також існують двоямні коливання збудженого стану (для внутрішніх і зовнішніх ям), які відбуваються між двома ямами (рис. 3.5). Коливальні двоямні стани включають у себе коливання як у внутрішній, так і зовнішній ямах з однаковою енергією збудження. Ці коливання також забезпечуватимуть заселеність зі станів делокалізованих екситонів до станів АЛЕ за рахунок квантового тунелювання, що є основним механізмом їх заселення при низьких температурах.

Слід зазначити, що ефективність ФЛ ансамблю НКЛ визначається заселеністю як зовнішньої, так і внутрішньої ям [39]. Загальна заселеність одиничних ям пов'язана з температурною активацією і з ефектами квантовомеханічного тунелювання за механізмом осциляцій між двома ямами. Показано, що теплова рівновага при температурі T досягається при N<sub>1</sub> $\gamma_1$ = N<sub>2</sub> $\gamma_2$ , де N<sub>1</sub> та N<sub>2</sub> відповідають відносним заселеностям у внутрішній та зовнішній ямах, відповідно, а  $\gamma = \omega e^{-(V-E)/kT}$ , де E - енергія основного коливального стану,  $\omega$  - частота коливань, V - енергія вершини бар'єра, тобто значення (V-E) - висота бар'єра  $\Delta$  [39]. У цьому випадку відносна заселеність станів АЛЕ визначається наступним рівнянням:

$$N_2 = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{KT}} / \left[1 + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) \cdot e^{-\frac{\Delta^*}{KT}}\right]$$
(3.2)

де  $\Delta^* = E^* - E$  - різниця енергії між нижніми точками двох ям (тобто різниця між мінімумами енергії зовнішньої та внутрішньої ям),  $\omega_1$  і  $\omega_2$  - частоти коливань у ямах, а N<sub>1</sub> = 1 - N<sub>2</sub>. Слід зазначити, що величина  $\Delta^*$  може бути від'ємною або додатньою для малих і великих НКЛ, відповідно. Негативне значення  $\Delta^*$  відповідає стабільним станам АЛЕ. Термічна активація може відбуватися з різних коливальних рівнів внутрішньої ями.

Імовірність випромінювання з АЛЕ дорівнює I<sub>em</sub>=N<sub>2</sub>Ahv, де v - частота випромінюваного фотона, значення А визначається інтегралами перекриття для оптичного переходу між коливальними рівнями зовнішньої ями п' і коливальними рівнями ями основного стану n. Тут n i n' відповідають коливальним квантовим числам внутрішньої і зовнішньої ям відповідно [39]. Інтенсивність випромінювання АЛЕ для малих НКЛ є більшою, ніж для великих НКЛ.

Рівняння 3.2 дозволяє визначити температурну залежність заселеності станів АЛЕ у зовнішній ямі для різних значень різниці між мінімумами внутрішньої і зовнішньої ям. На рисунку 3.6 показана тривимірна картина N<sub>2</sub> (T,  $\Delta^*$ ) для значення  $\omega_1 / \omega_2$ , рівного 0.5. Крім того, залежності, представлені на рисунку 3.6 В, можуть бути використані для оцінки заселеності станів АЛЕ для НКЛ різних розмірів з різними значеннями  $\Delta^*$ . Видно, що заселеність складає приблизно 90% при  $\Delta^*$ = - 50 меВ при кімнатній температурі. У той же час це значення становить 55% для  $\Delta^*$  = - 5 меВ. Залежність заселеності станів АЛЕ від різниці енергій між мінімумами зовнішньої і внутрішньої ям ( $\Delta^*$ ) для різних температур представлена на рисунку 3.6 С.

Очевидно, що температурна залежність значення  $N_2$  у великій мірі визначається розмірами НКЛ. Для малих НКЛ (велике від'ємне значення  $\Delta^*$ ) ця залежність слабша, ніж для великих НКЛ (мале значення  $\Delta^*$ ). У останньому випадку заселеність станів АЛЕ (зовнішня яма) для більш високих температур проявляє поступове збільшення із ростом температури. Очевидно, що енергетичний бар'єр для великих НКЛ є вищим, ніж для малих НКЛ.



Рис. 3.6 Тривимірне зображення N<sub>2</sub> (T, Δ\*) відповідно до рівняння (3.2) для значення ω<sub>1</sub>/ω<sub>2</sub>=0.5, (де ω<sub>1</sub> і ω<sub>2</sub> відповідають одноямним коливанням у внутрішній і зовнішній ямах, відповідно), що показує залежність заселеності стану АЛЕ від температури для різних різниць енергії між мінімумами внутрішньої і зовнішньої ям (А). Залежність заселеності (N<sub>2</sub>) 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 (Е).

При  $\Delta^* = 0$ , тобто коли мінімуми обох збуджених ям співпадають, заселеність N<sub>2</sub> не залежить від температури. У цьому випадку величина термічного перенесення носіїв між вільними і АЛЕ станами однакова. На рисунку 3.6 D,E показана відносна заселеність внутрішньої і зовнішньої ям у залежності від різниці енергії між мінімумами обох ям при постійній температурі, а також залежність заселеності від температури для НКЛ з певними розмірами. Це показує, що при будь-якій температурі найбільш заселеними є стани АЛЕ з великим значенням  $\Delta^*$ , і їх заселеність зменшується зі зменшенням значення  $\Delta^*$ . Отже, емісія зменшується зі зменшенням значення  $\Delta^*$ , що в свою чергу вказує на те, що ефективність емісії АЛЕ в НКЛ сильно залежить від їх розмірів, тобто чим менший їх розмір, тим більша інтенсивність випромінювання АЛЕ.

Використовуючи рівняння 3.2, можна порівняти температурну залежність інтегральної інтенсивності смуги ФЛ, спричиненої емісією АЛЕ в НКЛ PbI<sub>2</sub>, з температурною залежністю для значення заселеності цих станів N<sub>2</sub>. Як видно з рисунка 3.7, збіг експериментальних результатів з теоретичним розрахунком згідно рівняння 3.2 є дуже точним. Таким чином, були отримані наступні параметри: різниця енергії між мінімумами зовнішньої і внутрішньої ям  $\Delta^*$  становить – 4.9 меВ, відношення  $\omega_1/\omega_2$  становить 0.44. Таким чином, стани АЛЕ в досліджуваних НКЛ PbI<sub>2</sub> є стабільними станами. Слід зазначити, що в реальному ансамблі НКЛ існує розподіл розмірів НКЛ, оскільки твердий розчин Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> є середніми по ансамблю значеннями.

Випромінювання зі стійких станів АЛЕ може відбуватися як з одинарних коливальних рівнів зовнішньої ями (механізм термічної активації), так і з двоямних коливальних станів (квантово-механічний тунельний механізм активації) [39]. Оскільки було виявлено, що для НКЛ PbI<sub>2</sub> коливальна частота у зовнішній ямі  $\omega_2$  приблизно в два рази більша, ніж для внутрішньої ями  $\omega_1$  ( $\omega_1 / \omega_2 = 0.44$ ), то основний двоямний коливальний стан для системи НКЛ має знаходитися вище дна внутрішньої ями. Існують також збуджені двоямні коливання. Слід зазначити, що двоямні коливання в основному і збудженому станах беруть участь у процесі тунелювання між станами Е і АЛЕ і приводитимуть до коливань заселеності між внутрішньою і зовнішньою ямами. Таким чином, це може спричиняти додаткову емісію з цих вібронних станів у зовнішній ямі. Слід зазначити, що імовірність

випромінювальної рекомбінації із двоямних станів з лівої ями є більшою, ніж з правої ями [39].

Слід зазначити, що найбільш ймовірне збудження екситона - з n = 0 основного стану до найнижчого двоямного стану з n = 0, оскільки квадрат вібронного перекриття для цих станів становить 0.99 [39]. Слід зазначити, що переходи 1-1, 2-2 або 3-3, тобто переходи з однаковими коливальними квантовими числами зі станів G в стан E є домінуючими при високих температурах. Однак, при низьких температурах, випромінювання із збуджених двоямних коливальних станів незначне, оскільки заселеність збуджених коливальних станів G-стану дуже мала. Це означає, що внесок у випромінювання станів АЛЕ з двоямних коливальних станів для НКЛ  $PbI_2$  при низьких температурах незначний. Однак цей внесок буде збільшуватися зі збільшенням температури, що може викликати короткохвильове зміщення смуги випромінювання АЛЕ.

Як видно з рисунка 3.7, для системи НКЛ PbI<sub>2</sub> довгохвильове зміщення для смуги АЛЕ спостерігається в температурному інтервалі (20-150) К. Це означає, що внесок оптичних переходів зі збуджених коливальних двоямних станів у випромінювання АЛЕ при більш високій температурі також. незначний Спостережуване зміщення може бути викликане більш ефективною участю у випромінюванні станів АЛЕ НКЛ з більш високим енергетичним бар'єром (більші НКЛ) і меншою енергією випромінювання.

При низькій температурі у першу чергу спостерігається випромінювання АЛЕ малих НКЛ з більш низьким енергетичним бар'єром, оскільки в цьому випадку заселеність цих станів більша (рис. 3.6 D,E). Таким чином, збільшення заселеності станів АЛЕ для великих кластерів зі збільшенням температури призводить до довгохвильового зміщення смуги ФЛ, оскільки їх енергія є трохи меншою, ніж для малих НКЛ, тобто дно зовнішньої ями розташоване нижче [38].



Рис. 3.7 Температурна залежність інтегральної інтенсивності та положення максимума смуги ФЛ АЛЕ (А). Температурна залежність інтегральної інтенсивності та положення максимума смуги ФЛ G1 (В). Температурна залежність інтегральної інтенсивності та положення максимума смуги ФЛ G2 (G3) (С).

Слід зазначити, що існує також механізм рекомбінації АЛЕ без випромінювання в основний G-стан шляхом квантово-механічного тунелювання через бар'єр V\* - E\* (рис. 3.5). Імовірність такої рекомбінації прямо пропорційна температурі. У разі більших НКЛ ефективність таких переходів зростає, тому що висота енергетичного бар'єру для них зменшується.

# 3.1.3 Фотолюмінесценція за участю глибоких акцепторних рівнів у нанокластерах PbI<sub>2</sub>

Як видно з рисунка 3.2 В, спектр ФЛ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> містить також інші широкі смуги при 5975 Å (2.075 eB) та 6827 Å (1.816 eB). Раніше було встановлено, що наночастинки PbI<sub>2</sub> проявляють ФЛ у спектральній області 525-675 нм - широку смугу ФЛ G. Було встановлено, що це випромінювання пов'язане з випромінювальною рекомбінацією електронно-діркових пар фотоносіїв, що знаходяться на поверхні наночастинок, оскільки відносна інтенсивність смуги збільшується зі зменшенням розміру частинок або зі збільшенням кількості атомів на поверхні наночастинок [20,27,31-34]. Такий акцепторний стан пов'язаний з вакансією свинцю на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>. Захоплення однієї дірки створює центр  $[V^-]_{Pb}^{2+}$ , а захоплення двох дірок може створити  $[V^0]_{Pb}^{2+}$  - подвійний акцепторний центр. Через нестійкий характер елемента йоду найпоширенішим донорним центром є вакансія йоду.

На наш погляд, смуга ФЛ при 2.075 eB, названа G1-смугою, може бути пов'язана з рекомбінацією вільних електронів та акцепторних центрів ((е, А) перехід). Таким чином, знаючи енергію цієї смуги ФЛ, можна визначити енергію акцепторного рівня. Беручи до уваги величину енергії забороненої зони для PbI<sub>2</sub> ( $E_g = 2.581$  eB), отримуємо енергію іонізації акцептора, яка становить 0.50 eB. Ця енергія практично збігається з енергією акцепторного центру (Ev +0.46 eB), яка відповідає за температурну залежність ФП кристалів PbI<sub>2</sub> і пов'язана з вакансією свинцю [65-67]. Ця вакансія, очевидно, спричиняє виникнення подвійного акцепторного рівня. Температурна залежність інтегральної інтенсивності та енергетичного положення смуги G1, представлені на рис. 3.7 (B), мають локальні мінімуми в інтервалі температур поблизу 30 K, що може свідчити про участь у процесі рекомбінації двох акцепторних рівнів з близькими енергіями. Температурна залежність енергетичного положення смуги G1, показана на рисунку 3.7 (В), є лінійною і трохи зменшується з підвищенням температури. Така залежність може бути спричинена залежністю ширини забороненої зони PbI<sub>2</sub> від температури.

Смуга ФЛ при 1.816 еВ може бути викликана процесом рекомбінації за участю більш глибоких акцепторних центрів. На рисунку 3.7 (C) температурна залежність максимуму цієї смуги ФЛ показує довгохвильове зміщення в інтервалі температур (40-60) К і короткохвильове зміщення в діапазоні 60-80 К. Це вказує на те, що механізм рекомбінації змінюється. При низькій температурі випромінювання пов'язане з рекомбінацією ДАП за участю більш глибокого акцепторного центру. Енергія іонізації донорного рівня в PbI<sub>2</sub> становить 0.11 eB, енергія глибшого рівня акцептора становить 0.65 еВ. Ця енергія близька до енергії акцепторного рівня, визначеного для PbI<sub>2</sub> методом дослідження термостимульованого струму, який пов'язаний зі стехіометричними дефектами на поверхні кристала [65]. У цьому випадку такі дефекти можуть бути викликані акцепторним комплексом за участю вакансії Рb на поверхнях НКЛ. Підвищення температури призводить до теплової іонізації донорних центрів, що викликає послаблення інтенсивності випромінювання ДАП. У той же час емісія, викликана рекомбінацією вільних електронів з глибокими акцепторними центрами з енергією 0.65 eB, яка називається G3-смугою, з'являється при T ≈ 70. З аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності ФЛ для цієї смуги можна припустити наявність двох механізмів рекомбінації за участю цього акцепторного центру.

Слід також зазначити, що інтегральна інтенсивність смуг АЛЕ та G1 трохи зменшується при температурах вище 60 К і значно зменшується при низьких температурах. Ця поведінка може бути результатом захоплення носіїв мілкими поверхневими пастками при низьких температурах та їх звільнення при вищих температурах.

80

Таким чином, смуги ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  пов'язані з різними механізмами випромінювальної рекомбінації, а саме екситонним випромінюванням, викликаним рекомбінацією зв'язаних і вільних екситонів (лінія Е), рекомбінацією ДАП за участю мілких акцепторних центрів (смуги D1 i D2 ), рекомбінацією автолокалізованих екситонів (смуга АЛЕ), рекомбінацією вільних електронів і глибокого акцепторного центра (смуга G1) з енергією Ev +0.50 еВ, рекомбінацією донорно-акцепторних пар (смуга G2) за участю більш глибоких акцепторних центрів (Ev +0.50 0.65 еВ) і рекомбінацією вільних електронів та глибшого акцепторного центра (смуга G3). Оптичні переходи, пов'язані з цими процесами рекомбінації, показані на рисунку 3.8.



Рис. 3.8 Енергетична схема оптичних переходів, пов'язаних з різними процесами випромінювальної рекомбінації в наноструктурованих твердих розчинах PbCdI<sub>2</sub>.

При низьких температурах найбільш інтенсивні смуги ФЛ відповідають смугам E, D1 і D2. Однак інтегральна інтенсивність цих смуг ФЛ при T = 4.5 К становить приблизно 30% від загального випромінювання твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  і сильно зменшується при T>60 К. При більш високій температурі основний вклад у випромінювання вносять смуги АЛЕ, G1, G2 і G3. Інтегральна інтенсивність смуг ФЛ при T = 4.5 К відповідає приблизно 6%, 9%, 14%, 40%, 27%

і 4% для смуг E, D1, D2, АЛЕ, G1 і G2, відповідно. У той же час інтегральна інтенсивність смуг АЛЕ, G1 і G3 при T = 80 К відповідає приблизно 42%, 55% і 3%, відповідно. Відносний внесок (BB) смуг АЛЕ і G3, які пов'язані з поверхневими дефектами, майже постійні в температурному інтервалі (4.5 - 80) К.

Відносний внесок смуги G1 сильно зростає з ростом температури в результаті значного зниження інтегральної інтенсивності люмінесценції екситонів і донорноакцепторних пар за участю мілких акцепторних центрів. Цікаво, що ці дефекти пов'язані з об'ємом НКЛ. Таким чином, випромінювальна рекомбінація, викликана поверхневими станами (станами АЛЕ і поверхневими стехіометричними дефектами, в першу чергу вакансіями свинцю), багато в чому визначає інтегральну інтенсивність НКЛ PbI<sub>2</sub> в температурному інтервалі (4.5 - 80) К. Їх ВВ рівний приблизно половині інтегральної інтенсивності ФЛ у цьому температурному діапазоні. Можна очікувати, що цей внесок буде збільшуватися зі зменшенням розміру НКЛ, оскільки в цьому випадку відношення атомів на поверхні до атомів в об'ємі НКЛ буде збільшуватися.

Температурні залежності ВВ різних компонентів ФЛ у спектрах представлені на рисунку 3.9. Видно, що випромінювання екситонів та ДАП за участю мілких акцепторних центрів практично відсутнє в області температур вище 70 К.

Слід зазначити, що ВВ цієї емісії при T = 4.5 К становить приблизно 29%. Одночасно в цій температурній області ВВ смуги G1 збільшується з 27.2% до 53.7% при 4.5 К і 70 К, відповідно. При підвищенні температури її внесок трохи збільшується до 56.7% при 150 К. Це може бути викликано звільненням дірок з мілких акцепторних центрів та їх захопленням глибокими акцепторними центрами (Ev + 0.46 eB) внаслідок підвищення температури.



Рис. 3.9 Температурна залежність ВВ різних компонентів ФЛ у спектри твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> для смуг E, D1 та D2 (відповідно 1-3) (А) та для АЛЕ, G1 та G2 (G3) смуг (1-3, відповідно) (В).

Слід зазначити, що температурна залежність BB смуги АЛЕ практично незмінна і становить приблизно 40% у діапазоні температур 4.5 - 150 К. При цьому спостерігається деяке зменшення цього значення для смуги G2 (при T> 60 K G3 смуга), а саме, з 4.5% до 1% при T = 4.5 K і T = 140 K, відповідно. Ця смуга пов'язана з присутністю глибоких акцепторних центрів, існування яких зумовлене дефектами на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>.

### 3.2 Дослідження спектрів люмінесценції кристалів PbCdI<sub>2</sub> при збудженні Хпроменями

В даному розділі представлено дослідження природи процесів випромінювальної рекомбінації в шаруватих твердих розчинах PbCdI<sub>2</sub> при

збудженні Х-променями, які визначають інтенсивну Х-люмінесценцію цих кристалів при низьких і кімнатній температурах. З цією метою ми провели вимірювання та порівнювальний аналіз спектрів ФЛ і ХЛ для досліджуваних кристалів та їх температурної еволюції.

Механізми збудження ФЛ і ХЛ є різними. Х-випромінювання, як і видиме світло, відноситься до електромагнітного випромінювання і має енергію кванта, що змінюється від менш ніж 1 кеВ до 150 кеВ [10]. У той же час енергія видимого світла відповідає одиницям еВ. Х-випромінювання зумовлює збудження електронів з внутрішніх оболонок, тобто з оболонок, близьких до атомного ядра.

Перетворення Х- випромінювання в ультрафіолетові / видимі фотони не є прямим процесом. Він включає багатостадійну взаємодію фотона високої енергії з граткою сцинтиляційного матеріалу. Існують різні механізми взаємодії Х-випромінювання з речовиною, а у випадку випромінювання низької енергії (<50 кеВ) домінує фотоелектричний ефект [74]. Повна енергія фотона передається електрону з внутрішньої оболонки атома. Імовірність того, що фотон вступить у фотоелектричну взаємодію, виражається як поперечний переріз, значення якого залежить від атомного номера Z поглинаючого матеріалу і енергії Е випромінювання. Цей зв'язок може бути визначений наступним співвідношенням:  $\sigma_{pe} \sim Z^{4.5}/E^{3.5}$ , де  $\sigma_{pe}$  - поперечний переріз фотоелектричного поглинання [75,76].

Фотоелектрон поступово втрачає свою енергію в поглинаючому матеріалі, створюючи багато електронно-діркових пар. Генерація е-h пар зупиняється тільки тоді, коли кінетична енергія носіїв менша деякого критичного значення. На відміну від збудження фотонами видимого світла, у цьому випадку електрони і дірки мають велику кінетичну енергію. Потім у процесі термалізації електрони потрапляють до дна зони провідності, а дірки потрапляють до верхньої частини валентної зони. Під час цього процесу в поглинаючому матеріалі народжується багато LO-фононів. Далі йде певний транспортний етап, у процесі якого електрони і дірки мігрують у матеріалі. Заключний етап – люмінесценція - полягає в послідовному захопленні електронів і дірок у центрі люмінесценції або створенні екситона і його випромінювальної рекомбінації, аналогічно ФЛ.

Були проведені дослідження спектрів люмінесценції твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  (X = 0.70) при збудженні Х-променями, результати яких представлені на рисунку 3.10 при T = 80 K (1) і T = 300 K (2).



Рис. 3.10 Спектри ХЛ твердих розчинів Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub> (X=0.70) при 80К (крива 1) та 300К (крива 2).

При температурі рідкого азоту спектр ХЛ містить дві смуги: з довжиною хвилі  $\lambda = 5540$  Å (2.238 eB) і  $\lambda = 5640$  Å (1.925 eB). На відміну від спектрів ФЛ при T = 80 К, спектр ХЛ має сильно затягнутий довгохвильовий край. При кімнатній температурі спектр ХЛ містить широку смугу. Форма і максимум енергії цієї смуги випромінювання аналогічні цим характеристикам широкої енергетичної смуги в спектрі ФЛ (рис. 3.11).



Рис. 3.11 Розділення і апроксимація окремих смуг у спектрі ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> при T = 20 К. Криві 1-6 відповідають смугам ФЛ Е, D1, D2, АЛЕ, G1 і G2, які пов'язані з екситонним випромінюванням, викликаним рекомбінацією зв'язаних і вільних екситонів; рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю мілких акцепторних центрів; рекомбінацією АЛЕ; рекомбінацією вільних електронів і глибокого акцепторного центру та рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю глибоких акцепторних центрів, відповідно.

Як було показано раніше, спектри ФЛ можуть бути описані шістьма компонентами, як це показано на рисунку 3.11 для T = 20 К. Спектр ФЛ твердих розчинів  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$  та його компоненти при T = 70 К представлені на рисунку 3.12. Показано, що в спектрі спостерігається також 6 компонент при 2.515 еВ, 2.436 еВ, 2.409 еВ, 2.224 еВ, 2.061 еВ і 1.784 еВ. Ці компоненти ФЛ пов'язані з випромінюванням смуг E, D1, D2, АЛЕ, G1 та G3, відповідно [69]. У цьому випадку емісія екситонів та ДАП за участю мілких акцепторних центрів має дуже невелику інтенсивність. Їх загальний ВВ в інтенсивність ФЛ становить близько 0.5%.



Рис. 3.12 Апроксимація окремих смуг у спектрах  $\Phi \Pi$  твердого розчину  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  (X = 0.70) для T = 70 К.

Для уточнення природи смуг ХЛ та порівняння їх зі спектром ФЛ ми провели дослідження, аналіз і апроксимацію окремих піків у спектрі ХЛ при T = 80 K, як це показано на рисунку 3.13 A. Видно, що спектр містить п'ять компонент при 5163 Å (2.401 eB), 5488 Å (2.259 eB), 5810 Å (2.194 eB), 6457 Å 1.920 eB) і 7486 Å (1.656 eB).

Порівняння енергетичних положень компонент ФЛ та ХЛ при однакових температурах показує, що перші чотири компонента спектру ХЛ (смуги при 2.401 eB, 2.259 eB, 2.144 eB i 1.920 eB) близькі або майже збігаються з енергетичними положеннями смуг D2, АЛЕ, G1 i G3 ФЛ, відповідно, i тому, найімовірніше, можуть бути пов'язані з відповідними процесами. Це означає, що характер процесів випромінювальної рекомбінації, пов'язаних з цими смугами ХЛ, є аналогічним до процесів випромінювальної рекомбінації при ФЛ. Видно, що спектр ХЛ також містить дуже широку та інтенсивну довгохвильову смугу при 1.656 eB (смуга LO), яка не спостерігалась у спектрі ФЛ.

Беручи до уваги характер збудження в обох випадках, ми припускаємо, що LO-смуга може бути спричинена оптичними переходами із залученням LO-

фононів. У цьому випадку основний внесок в інтенсивність даної смуги зумовлений оптичними переходами, викликаними рекомбінацією вільних електронів та глибокого акцепторного центру з випромінюванням великої кількості LO-фононів. Таким чином, можна очікувати, що у випадку X- збудження електрон-фононна взаємодія сильніша, ніж при збудженні світлом. ВВ окремих смуг у спектр XЛ становить 2.4%, 21.5%, 6.5%, 48.1% та 21.5% для смуг D2, АЛЕ, G1, G3 та LO, відповідно.



Рис. 3.13 Апроксимація окремих смуг у спектрах XЛ при 80 К (A) та 300 К (B).

Слід зазначити, що ВВ у спектр ХЛ поверхневих станів відповідають приблизно 70% (21.5% та 48.0% для смуг G3 та АЛЕ відповідно). У той же час ВВ, пов'язаний з об'ємними дефектами, становить приблизно 30% (для смуг D2, G1 та LO, відповідно, 2.5%, 6.5% та 21%).

Також було проведено порівняння ВВ окремих компонент ФЛ і ХЛ при близьких температурах. Результати таких досліджень ФЛ (70 К) та ХЛ (80 К) представлені в таблиці 3.1. Видно, що ВВ смуги G3 у спектрі ХЛ сильно збільшується (від 3.2% для ФЛ до 48.1% для спектрів ХЛ), тоді як ВВ смуги G1 сильно зменшується (з 53.0% для ФЛ до 6.5% для ХЛ). ВВ смуги АЛЕ також зменшується вдвічі. Слід зазначити, що в спектрі ХЛ смуга D2 також спостерігається, однак її ВВ дуже малий (2.4%).

Як видно з рисунка 3.13 В, спектр ХЛ при 300 К містить чотири компоненти при 2.255 eB, 2.161 eB, 2.001 eB i 1.788 eB. Аналіз отриманих результатів показує, що ці компоненти відповідають АЛЕ, G1, G3 i LO смугам, відповідно. Тут спостерігається значне зменшення BB для смуги АЛЕ порівняно зі спектром ХЛ при 80 К (з 21.5% до 6.2%). У той же час BB смуги G1 збільшується втричі. Інтенсивність ХЛ смуги G3 збільшується до 54.1%. У випадку смуги LO це значення практично однакове для обох температур.

Таблиця 3.1. Відносні вклади різних смуг у спектри ФЛ та ХЛ

	Інтегральний вклад (%)						
Тип смуги	E	D1	D2	STE	G1	G3	LO
ФЛ (70 К)	0.2	0.1	0.2	43.3	53.0	3.2	-
ХЛ (80 К)	-	-	2.4	21.5	6.5	48.1	21.5

Окрім того, проведено оціночні дослідження сцинтиляторних властивостей твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, зокрема температурної залежності загальної інтенсивності ХЛ та її залежності від часу опромінювання. Результати дослідження температурної залежності загальної інтенсивності ХЛ в області температур (150-340) К показані на рисунку 3.14.



Рис. 3.14 Температурна залежність загальної інтенсивності ХЛ.

Отримані результати вказують на можливість підвищення ефективності Xлюмінесценції даних твердих розчинів шляхом термоелектричного охолодження. Встановлено, що при незначному охолоджені гетерогенних твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> можна досягти значного збільшення інтенсивності їх свічення. Так, наприклад, охолодження на 50°C, якого можна досягнути з використанням термоелектричних елементів, а не кріорідин, зумовлює збільшення інтенсивності Х-люмінесценції майже в 2.5 рази.

Результати дослідження залежності інтенсивності ХЛ від часу опромінювання представлені на рисунку 3.15. Показано, що зменшення інтенсивності ХЛ при опроміненні протягом 30 хвилин становило менше 3%. Крім того, значне поліпшення параметрів даних матеріалів, як детекторів іонізаційного випромінювання можна отримати за рахунок контролю розмірів НКЛ PbI<sub>2</sub> та концентрації власних дефектів.

Зменшення розмірів НКЛ PbI<sub>2</sub> збільшує кількість внутрішніх поверхневих станів, які великою мірою визначають випромінювання твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>. Відомо, що за рахунок зменшення розміру НКЛ радіаційна стійкість матеріалу може бути суттєво збільшена, оскільки величина даного параметру є обернено пропорційною до квадрату лінійних розмірів наночастинок [10].



Рис. 3.15 Залежність інтенсивності ХЛ від тривалості опромінення.

#### Основні результати та висновки до розділу 3

- Встановлено природу випромінювальних рекомбінаційних процесів в НКЛ та кристалітах субмікронного розміру PbI<sub>2</sub>, утворених природним чином у твердому розчині Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.
- Досліджено температурну еволюцію їх вкладів у спектри ФЛ.
- Показано, що при кімнатній температурі свічення таких наноструктурованих матеріалів є інтенсивним і, в значній мірі, визначається наявністю глибоких власних люмінесцентних станів на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>, включаючи АЛЕ екситони.
- Показано, що природа ХЛ є аналогічною природі ФЛ. Встановлено, що тверді розчини Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> характеризуються високою радіаційною стійкістю. Зменшення їх випромінювання при опроміненні Х променями на протязі 30 хвилин становить менше 3%.
- Встановлено шляхи підвищення ефективності свічення даних матеріалів шляхом зменшення розміру НКЛ PbI<sub>2</sub>, що призведе до збільшення числа власних люмінесцентних поверхневих станів твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Крім того, за рахунок зменшення розміру НКЛ радіаційна стійкість може бути суттєво збільшена, оскільки її величина обернено пропорційна квадрату розмірів частинок [10]. Подальше збільшення інтенсивності випромінювання таких наносцинтиляторних матеріалів можливе за допомогою термоелектричного охолодження. Охолодження НКЛ, а також зменшення їх розмірів дозволяє зменшити безвипромінювальну рекомбінацію зі станів АЛЕ в основний стан G шляхом тунелювання через бар'єр V\* -E\*.

### РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Рb<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>I<sub>2</sub>

Відомо, що спектральні дослідження ФЛ з РЧ напівпровідникових матеріалів дозволяють вивчати еволюцію спектрів ФЛ у часі і, таким чином, отримати інформацію про їх природу [26]. Інший спектроскопічний метод, заснований на вимірюванні затухання ФЛ, дає можливість дослідити кінетику затухання окремої смуги ФЛ [45,46]. Отже, можна отримати таку важливу інформацію як середній час життя, а також розподіл часу життя ФЛ системи. Слід зазначити, що у випадку вивчення затухання ФЛ дуже важливо встановити природу процесів випромінюючої рекомбінації досліджуваних матеріалів, оскільки це дозволяє отримати інформацію про тип дефектів, пов'язаних із цими процесами. Контроль структурних дефектів відкриває можливість оптимізувати ефективність напівпровідникових матеріалів.

### 4.1 Теоретичний аналіз кінетичних залежностей інтенсивності фотолюмінесценції

### 4.1.1 Апроксимація за допомогою функції Кольрауша-Вільямса-Ваттса (КВВ)

Зазвичай, час життя процесів рекомбінації для гомогенних матеріалів визначається шляхом апроксимації інтенсивності ФЛ (I) з використанням експоненціальної функції  $I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ . Проте реальні матеріали завжди негомогенні і для них форма затухання ФЛ відрізняється від простої експоненціальної залежності. Загалом, у неоднорідній системі завжди існує певний розподіл часу життя  $F(\tau)$ .

Розтягнута експоненціальна функція  $I(t) = e^{(-t/\tau)^{\beta}}$  широко використовується для встановлення кінетики ФЛ різних неоднорідних матеріалів (аморфних та кристалічних напівпровідників, полімерів, невпорядкованих кристалів, твердих розчинів та матеріалів зі структурою скла), які проявляють неекспоненціальну релаксацію певних параметрів, наприклад ФЛ [86]. У цьому випадку величина  $\tau$  зазвичай розглядається як середня тривалість життя, значення  $\beta$  – це коефіцієнт неоднорідності досліджуваної системи. Проте математичні параметри  $\tau$  і  $\beta$  не мають реального фізичного змісту. У цьому випадку значення  $\tau$ фактично  $\epsilon$  "ефективним" часом життя  $\tau_{eff}$ . Розрахунок середньої тривалості життя проводиться з використанням як параметра  $\tau_{eff}$  так і параметра  $\beta$ . У загальному випадку затухання ФЛ може бути записане у такому вигляді:

$$I(t) = \mathcal{L}[H(k)] = \int_0^\infty H(k)e^{-kt} dk$$
(4.1)

тобто у формі перетворення Лапласа спектра власних значень H(k). Ця величина, по суті, є функцією густини ймовірності або розподілом констант швидкості процесу. Слід зазначити, що  $k \sim 1/\tau$ . Дане співвідношення показує взаємозалежність H(k) і розподілу часів життя  $F(\tau)$  та вказує на можливість розрахунку  $F(\tau)$ , знаючи H(k) і навпаки.

Відновлення форми H(k) здійснюється шляхом застосування зворотного перетворення Лапласа до математичної функції, яку було використано для апроксимації експериментальних даних [87-89]. У нашому випадку використовується розтягнута експоненціальна функція. Слід зазначити, що існує кореляція між величиною H(k) та розподілом часу життя  $F(\tau)$ . Якщо затухання ФЛ записати у наступному вигляді:

$$I(t) = \int_0^\infty F(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$
(4.2)

то можна використати співвідношення:

$$F(\tau) = \frac{1}{\tau^2} H\left(\frac{1}{\tau}\right) \tag{4.3}$$

Середній час затухання ФЛ у такому випадку визначається як:

$$\overline{\tau} = \frac{\int_0^\infty tI(t)dt}{\int_0^\infty I(t)dt}$$
(4.4)

При апроксимації даних затухання за допомогою розтягнутої експоненціальної функції це рівняння набуває вигляду:

$$\overline{\tau} = \tau_{ef} \frac{\Gamma(2/\beta)}{\Gamma(1/\beta)} \tag{4.5}$$

Ці рівняння дають можливість розрахувати як розподіл часу життя, так і середній час життя ансамблю випромінювачів.

Подальший аналіз експериментальних результатів був виконаний з використанням вищезгаданого підходу. У цьому випадку ми використовували комп'ютерні методи для відновлення форми H(k). У результаті розрахунків були обчислені наступні інтеграли:

$$H_{\beta}(k) = \frac{\tau_{ef}}{\pi} \int_0^\infty exp(-k\tau_{ef}u) exp[-u^{\beta}cos(\beta\pi)]sin[u^{\beta}sin(\beta\pi)]du \quad (4.6)$$

На рисунку 4.1 показаний спектр ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  (X = 0.70) при T = 300 K.



Рис. 4.1 Апроксимація окремих піків у спектрах ФЛ твердого розчину Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> (X = 0.70) при T = 300 К. Криві 1-3 відповідають смугам АЛЕ, G1 та G3, відповідно.

Як було показано в попередньому розділі, при високій (> 80 К) температурі спектри ФЛ формується з трьох компонент (АЛЕ, G1 i G3), які, ймовірно, характеризуються різним часом життя процесів випромінювальної рекомбінації [69]. Інтенсивність інших смуг ФЛ (E, D1 i D2) практично дорівнює нулю при T > 70 K [85].

Як видно з рисунка 4.1, у спектрі ФЛ твердих розчинів  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$  спостерігаються три широкі смуги, причому вони є широкими і між ними спостерігається значне перекриття. Тому при вимірюванні затухання ФЛ, виконуваному для певної довжини хвилі ФЛ, слід враховувати внески різних процесів випромінювальної рекомбінації. На рисунку 4.2 показано кінетику затухання ФЛ  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$  для енергії 2.25 еВ.



Рис. 4.2 Експериментальні дані затухання ФЛ для твердого розчину Рb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>, отримані при кімнатній температурі для енергії 2.25 eB, апроксимовані розтягненою експоненціальною функцією.

Розрахований розподіл констант швидкості H(k) для затухання ФЛ, який відповідає енергії 2.25 еВ, показаний на рис. 4.3. Середній час затухання, який розраховується за рівнянням 4.5, становить 1082 нс. Таке значення відповідає  $k = 924214 \, s^{-1}$ , що збігається з положенням максимума функції H(k).



Рис. 4.3 Розподіл констант швидкості *H*(*k*) для затухання ФЛ при кімнатній температурі для енергії 2.25 еВ.

Слід зазначити, що розрахунок розподілу констант швидкості H(k) для окремих кінетик затухання ФЛ, які відповідають близьким значенням енергій, показує невелику зміну в H(k), тобто H(k) змінюється плавно зі зміною енергетичного положення, на якому здійснювалося вимірювання кінетики. Значення середнього часу життя затухання ФЛ також змінюється поступово, без різких стрибків.

Недоліком застосування описаного підходу є те, що розрахований розподіл часів життя завжди матиме заздалегідь визначену форму з лише одним піком.

#### 4.1.2 Апроксимація за допомогою суми простих експонент

Наскільки нам відомо, до теперішнього часу не отримано інформації щодо розподілу часу життя збуджених станів для досліджуваних кристалів, а також для будь-яких інших сильно неоднорідних напівпровідникових матеріалів. Така інформація може бути отримана іншим методом аналізу кінетики затухання ФЛ, який позбавлений головного недоліку вищеописаного підходу. У цьому випадку затухання ФЛ може бути представлене таким рівнянням:

$$I(t) = \int_0^\infty F(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$
(4.7)

де  $F(\tau)$  - розподіл часу життя. На відміну від вищеописаного методу КВВ, де складні математичні перетворення були застосовані до відносно простої КВВфункції, тут функція I(t) безпосередньо представляє експериментальні дані кінетики затухання ФЛ. Основне питання полягає в тому, як відновити функцію розподілу часу життя з цього інтегрального рівняння. Для цього застосовуються деякі спрощення. Перш за все, здійснюється перехід від безперервної шкали часу життя до великої кількості інтервалів часу життя, рівномірно розподілених у логарифмічній шкалі:

$$\tau \to \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tag{4.8}$$

Це, очевидно, призводить до переходу від неперервної функції розподілу часу життя до набору дискретних значень розподілу часу життя, пов'язаних з певними інтервалами часу життя:

$$F(\tau) \to F_{\tau_1}, F_{\tau_2}, F_{\tau_3} \dots$$
 (4.9)

У цьому випадку апроксимація процесу затухання здійснюється за допомогою великого набору експонент із фіксованими параметрами часу життя  $\tau_i$ . Значення  $\{F_{\tau_i}\}$ , насправді, є передекспоненціальними множниками експоненціальних функцій, що визначаються при апроксимації кінетичних даних. Фактично, з метою спрощення комп'ютерних розрахунків, здійснюється перехід від інтегрування до сумування, а саме:

$$I(t) = \int_0^\infty F(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \to I(t) = \sum_{i=1}^N F_{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$
(4.10)

Набір значень,  $\{F_{\tau_i}\}$ , отриманих шляхом апроксимації експериментальних кінетичних даних функцією  $\sum_{i=1}^{N} F_{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ , відповідає формі розподілу часу життя  $F(\tau)$  з "роздільною здатністю" по часу N [90]. Для проведення кінетичного аналізу за допомогою цього методу ми використовували безкоштовну демо-версію пропрієтарної програми Fluorescence Analysis Technology (FAST), розробленої компанією Edinburgh Instruments Ltd [55,56]. Це програмне забезпечення спеціально розроблене для аналізу даних, отриманих за допомогою часовокорельованого спектрометра LifeSpec2. Ці дані використовуються для розрахунку розподілу часу життя з врахуванням усіх необхідних запобіжних заходів для отримання точних результатів. Слід зауважити, що для близьких значень енергії випромінювання, при яких проводилося вимірювання кінетичних залежностей, розраховані розподіли часу життя для досліджених твердих розчинів  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_{2}$ , а також положення їх піків, змінюються плавно.



Рис. 4.4 Експериментальні дані кінетики затухання ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>, отримані при кімнатній температурі для енергії 2.25 еВ, апроксимовані великою (N = 200) сумою експоненціальних функцій.



Рис. 4.5 Відновлений розподіл часів життя F(т) для затухання ФЛ для енергії 2.25 eB.

У цьому випадку аналіз проводився з використанням тих же експериментальних кінетичних даних, що і для методу КВВ. Апроксимація експериментальних даних великою (N = 200) сумою експоненціальних функцій для затухання ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , виміряної при кімнатній температурі для енергії E = 2.25 eB, показана на рисунку 4.4. Відновлений розподіл часів життя для затухання ФЛ F( $\tau$ ) наведено на рисунку 4.5.

Як видно з рисунка 4.5, для енергії 2.25 еВ спостерігається розподіл часу життя з трьома окремими піками. Результати такого аналізу дають піки при 26 нс, 127 нс і 754 нс. Слід зазначити, що метод КВВ не дозволяє нам отримувати розподіл часу життя з кількома піками, пов'язаними з різними типами процесів випромінювальної рекомбінації. Таким чином, даний підхід дозволяє нам проводити більш детальний аналіз і отримувати розподіл часу життя для сильно неоднорідної системи.

Як видно з рисунка 4.1, смуга ФЛ при T = 300 К містить три компоненти, які пов'язані з різними процесами випромінювальної рекомбінації, викликаними, зокрема, емісією АЛЕ, а також процесами рекомбінації за участю двох глибоких акцепторних центрів. Ми припускаємо, що існування трьох смуг у розподілі часу життя, очевидно, зумовлене наявністю в спектрі ФЛ досліджуваних твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> смуг, пов'язаних з різними процесами випромінювальної рекомбінації. Ми припускаємо, що кожна окрема смуга часового розподілу зумовлена певним процесом рекомбінації. Напівширина окремої смуги зумовлена дисперсією часу життя відповідного процесу. Пік розподілу часу життя може розглядатися як його найбільш імовірне значення для кожного процесу рекомбінації. Без сумніву, у даному випадку важко визначити природу певної смуги розподілу часу життя, оскільки ми маємо комбінацію різних процесів рекомбінації при певній енергії ФЛ. Згідно з результатами, представленими на рисунку 4.1, спектр ФЛ твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> містить лише одну (смуга G3) енергії, меншій 1.67 eB. Апроксимація компоненту при експериментальних даних великою сумою експоненціальних функцій для затухання ФЛ, виміряного для енергії E = 1.67 eB, показана на рисунку 4.6. Як

видно з рисунка 4.7, у цьому випадку розподіл часу життя містить також лише одну смугу часу життя з максимумом при τ = 14.4 нс.



Рис. 4.6 Експериментальні дані кінетики спаду ФЛ твердих розчинів Рb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>, отримані при кімнатній температурі для енергії 1.67 eB, апроксимовані великою (N = 200) сумою експоненціальних функцій.



Рис. 4.7 Відновлений розподіл часів життя F(т) для затухання ФЛ для енергії 1.67 eB.

Це дозволяє нам припустити, що ця смуга розподілу часу життя може бути зумовленою рекомбінацією вільних електронів та дірок, пов'язаних з глибокими акцепторними центрами, на поверхнях НКЛ PbI<sub>2</sub>. Аналіз експериментальних даних, отриманих для E = 1.67 eB, дозволяє визначити природу розподілу часу життя з максимумом при  $\tau = 14.4$  нс, що зумовлений вищезгаданим процесом рекомбінації.

Таким чином, рекомбінація вільних електронів та глибоких акцепторів, пов'язаних зі стехіометричними дефектами, що лежать на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>, є швидким процесом, інші процеси рекомбінації, викликані смугами ФЛ АЛЕ та G1, мають час життя в області приблизно 1 мкс. Для того, щоб визначити природу розподілу часу життя в мікросекундному діапазоні, необхідно провести такі дослідження для великої кількості «зрізів» спектрів ФЛ і порівняти ці результати з внесками різних процесів рекомбінації при однакових енергіях. Такі дослідження планується провести в майбутньому. Тим не менше, з урахуванням отриманих результатів можна стверджувати, що наявність великої кількості вакансій свинцю на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub> може сприяти розробці швидкодіючих сцинтиляційних матеріалів для наносекундного діапазону та підвищенню їх швидкодії.

# 4.3 Дослідження кінетичних властивостей окремих смуг фотолюмінесценції твердих розчинів PbCdI<sub>2</sub> та рекомбінаційних процесів, що з ними пов'язані

У даному розділі викладено матеріали досліджень кінетики ФЛ твердих які розчинів  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$ , відносяться до нових наноструктурованих сцинтиляційних матеріалів [7,14,26,48] з використанням різних методів аналізу. Це дозволяє визначити розподіл часів життя, характерний для досліджуваних високогетерогенних напівпровідникових матеріалів. Показано, що спостережувані смуги в розподілі часів життя отримані для однієї спектральної смуги можуть бути пов'язані з різними процесами випромінювальної рекомбінації в твердих розчинах Pb<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>I<sub>2</sub>. Зокрема, було встановлено, що випромінювальна рекомбінація вільних електронів та дірок, зв'язаних з глибокими поверхневими акцепторними центрами, є швидким процесом. Також розглянуто шляхи підвищення ефективності даних матеріалів на основі отриманих результатів.

Смуги спектру ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> пов'язані з різними механізмами випромінювальної рекомбінації. У попередньому розділі була

встановлена природа оптичних переходів, пов'язаних з цими процесами рекомбінації, схематично представлена на рисунку 4.8 А. Як було встановлено, в спектрі ФЛ даних кристалів проявляються смуги E, D1, D2, АЛЕ, G1 та G2, які пов'язані з екситонним випромінюванням, зумовленим рекомбінацією зв'язаних та вільних екситонів, рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю мілких акцепторних центрів, рекомбінацією АЛЕ, рекомбінацією вільних електронів і глибокого акцепторного центра, а також рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю глибоких акцепторних центрів, як показано на рисунку 4.8 В.



Рис. 4.8 Енергетична схема оптичних переходів, пов'язаних з різними випромінювальної рекомбінації процесами R наноструктурованих твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> (A). Аналіз та апроксимація окремих піків у спектрах ФЛ твердих розчинів  $Pb_{1-X}Cd_XI_2$  при T = 10 К. Криві 1-6 відповідають смугам E, D1, АЛЕ. G2. які пов'язані D2. та 3 екситонним G1 випромінюванням, зумовленим рекомбінацією зв'язаних та вільних екситонів; рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю мілких акцепторних центрів; рекомбінацією АЛЕ; рекомбінацією вільних електронів і глибокого акцепторного центра; а також рекомбінацією донорно-акцепторних пар за участю глибоких акцепторних центрів, відповідно (В).

#### 4.3.1 Кінетика фотолюмінесценції вільних екситонів у мікрокристалітах PbI2

Випромінювання, викликане рекомбінацією екситонів, утворених у великих мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> для яких не проявляється квантово-розмірний ефект, спостерігається в спектрі ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> у вигляді лінії при

2.520 еВ, яка показана на рисунку 4.8 В (лінія Е). Ця лінія пов'язана з випромінювальною рекомбінацією вільних і зв'язаних на донорі екситонів в об'ємному  $PbI_2$  або, в нашому випадку, в мікрокристалітах  $PbI_2$  [69]. Різниця енергій між положенням цих екситонів занадто мала, щоб спектрально спостерігати її в обраному режимі вимірювання спектрометра LifeSpec2, орієнтованому на кінетичні дослідження. Однак ці різні процеси рекомбінації можна легко розділити кінетично. На рисунку 4.9 показані експериментальні кінетичні дані для екситонної смуги ФЛ та результати її апроксимації і відновлений розподіл часу життя для вищезазначених процесів рекомбінації.



Рис. 4.9 Експериментальні дані затухання ФЛ для вільних та зв'язаних екситонів у мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> при 4.2 К для енергії 2.52 еВ, апроксимовані сумою (N = 200) експоненціальних функцій (A) та відповідний розподіл часу життя затухання ФЛ (B).

Спостерігаються два відносно вузькі піки в різних часових областях. Інтенсивний короткочасовий пік при 0.026 нс з півшириною 0.0009 нс (рис. 4.9 (В), зліва) відповідає випромінювальній рекомбінації вільних екситонів. Такий порядок величин часу життя є типовим для об'ємних напівпровідникових кристалів, зокрема напівпровідників II-VI [91].

Більш широкий, але значно менш інтенсивний пік при 5.6 нс з півшириною 0.3 нс (рис. 4.9 (В), справа) відповідає випромінювальній рекомбінації екситонів, зв'язаних на донорах. Вузькі розподіли часу життя для вільних і зв'язаних на донорі екситонів у мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> зумовлені їхньою відносно однорідною кристалічною структурою.

# 4.3.2 Кінетика фотолюмінесценції вільних екситонів у малих нанокластерах PbI<sub>2</sub>

Слід зазначити, що випромінювання вільних екситонів, збуджених у малих НКЛ PbI<sub>2</sub>, спостерігалося в спектрі ФЛ твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> при низьких температурах у роботах [7,13,14,15,26,44,59,69,85]. Інтенсивність цього випромінювання слабка, оскільки в цьому випадку вільні екситони швидко переходять в автолокалізовані на поверхні НКЛ, утворюючи стани АЛЕ. Ці стани стають ще більш заселеними при вищих температурах і грають важливу роль у випромінюванні кристалів при кімнатній температурі, як у спектрах фото-, так і ХЛ. Результати вимірів і аналізу ФЛ та її кінетики для смуги вільних екситонів у малих НКЛ представлені на рисунку 4.10.

Слід зазначити, що енергія цього випромінювання більша, ніж енергія вільних екситонів, що утворюються у великих НКЛ або мікрокристалітах, що пов'язано з проявом квантово-розмірного ефекту для вільних екситонів у малих НКЛ PbI<sub>2</sub> [26].



Рис. 4.10 Смуга ФЛ, викликана випромінюванням вільних екситонів у малих НКЛ РЫ<sub>2</sub>.

Експериментальні кінетичні дані затухання інтенсивності смуги ФЛ, викликані рекомбінацією вільних екситонів у малих НКЛ PbI<sub>2</sub> та її відновлений розподіл часу життя, показані на рисунку 4.11, де спостерігається єдиний пік з великою напівшириною. Положення піку в розподілі часу життя становить близько 0.5 нс, а напівширина – 0.23 нс. Ширина піку цього розподілу зумовлена великою різноманітністю розмірів і форми НКЛ PbI<sub>2</sub>, що сильно впливає на енергію екситона і, отже, на його час життя. Оскільки НКЛ PbI<sub>2</sub> утворюються природним чином під час росту кристалів, контролю їх форми та розмірів під час їх формування не було. Тому твердий розчин Pb<sub>0.3</sub>Cd<sub>0.7</sub>I<sub>2</sub> має сильно гетерогенну структуру, що призводить до зазначеної різноманітності розмірів НКЛ і, відповідно, часів життя екситона.

Отримані результати досить схожі на аналогічні результати, отримані для квантових точок InGaN [46], де використовувався підхід зворотного перетворення Лапласа. Слід зазначити, що хоча такий підхід накладає певні обмеження, зокрема, на можливість розділення окремих піків у розподілі часу життя, якщо їх більше одного, все ж результати визначення середнього часу життя і розподілу часу життя

для випромінювальної рекомбінації екситонів, збуджуваних у малих НКЛ, знаходяться в хорошій кореляції з розглянутими вище.



Рис. 4.11 Експериментальні дані затухання ФЛ для вільних екситонів у НКЛ PbI<sub>2</sub> твердих розчинів Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>, виміряні при 4.2К для енергії 2.81 еВ, та їх апроксимація великою (N = 200) сумою експоненціальних функцій (A) і відповідний розподіл часу життя ФЛ (B).

# 4.3.3 Кінетика фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів у малих нанокластерах PbI<sub>2</sub>

Результати спектроскопії ФЛ з РЧ показали, що вільні екситони для малих НКЛ PbI<sub>2</sub> спостерігаються лише для часу затримки реєстрації меншому, ніж 1 нс [26]. Потім вони перетворюються в АЛЕ екситони на поверхні НКЛ і являють собою внутрішні глибокі поверхневі люмінесцентні стани, утворені на поверхні НКЛ [38,39,69]. Тому їх випромінювання з'являється у довгохвильовій області від 2.21 еВ до 2.44 еВ. Формування таких екситонних станів та їх випромінювання детально описані в попередньому розділі. Проведено аналіз кінетичних даних для смуги ФЛ, спричиненої випромінювальною рекомбінацією АЛЕ-станів, сформованих на поверхні малих НКЛ PbI<sub>2</sub> для енергії 2.30 еВ. Результати апроксимації та відновлені розподіли часу життя для випромінювальної рекомбінації АЛЕ при температурі рідкого гелію показані на рисунку 4.12. Як видно з рисунка 4.12, у цьому випадку спостерігаються два піки з різними положеннями та напівширинами: вузький пік приблизно при 55 нс з напівшириною 32 нс і ширший пік з довшим часом життя, приблизно 600 нс.



Рис. 4.12 Експериментальні дані затухання ФЛ для АЛЕ екситонів, утворених на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub> в твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> при 4.5 К для енергії 2.30 еВ, апроксимовані великою сумою (N = 200) експоненціальних функцій (A) та відповідний розподіл часу життя затухання ФЛ (B).

На нашу думку, така форма розподілу часу життя АЛЕ зумовлена утворенням АЛЕ станів двох типів у досліджених кристалах. Слід зазначити, що валентна зона та зона провідності кристала  $PbI_2$  визначаються в основному електронними станами іонів  $Pb^{2+}$ . Тому в  $PbI_2$  поява екситонів відбувається за рахунок збудження іонів  $Pb^{2+}$  та передачі енергії між ними. Раніше було показано, що ФЛ ізольованих іонів Pb<sup>2+</sup> у кристалі CdI<sub>2</sub> складається з швидких і повільних компонент, які пов'язані з оптичними переходами з ( ${}^{3}E_{u}$ ,  ${}^{3}A_{2u}$ ) та  ${}^{3}A_{1u}$  станів іонів Pb<sup>2+</sup> у кристалічному полі D<sub>3d</sub>-симетрії [12]. Ці енергетичні стани походять від  ${}^{3}P_{1}$  - і  ${}^{3}P_{0}$  - станів вільного іону Pb<sup>2+</sup>, відповідно. Перший стан є частково дипольнодозволеним станом завдяки спін-орбітальному зв'язку зі станом  ${}^{3}T_{1}$ . Другий,  ${}^{3}P_{0}$  - стан, є найнижчим і дипольно-забороненим. Різниця енергії між цими станами для вільного іона Pb<sup>2+</sup> становить близько 75 меВ [12].

У випадку кристала PbI<sub>2</sub> існують два екситонні стани  $\Gamma_3^-$  та  $\Gamma_1^-$ -симетрії, які пов'язані з <sup>3</sup>P<sub>1</sub> – та <sup>3</sup>P<sub>0</sub> – станами, відповідно. Різниця енергії між цими станами для кристала PbI<sub>2</sub> становить 2 меВ. Слід зазначити, що екситонні стани для НКЛ PbI<sub>2</sub> також пов'язані зі станами  $\Gamma_3^-$  та  $\Gamma_1^-$ -симетрії, проте різниця в енергії між ними залежить від розмірів НКЛ. Незважаючи на те, що оптичні переходи за участю Г<sub>1</sub>стану дипольно-заборонені, вони стають частково дозволеними внаслідок деякого порушення симетрії кристалічного поля [12]. Це може бути зумовлено тим, що у випадку НКЛ PbI<sub>2</sub>, вбудованих у кристалічну матрицю CdI<sub>2</sub>, вони знаходяться в трохи деформованому стані через деякі відмінності в параметрах кристалічної гратки для двох кристалів [69]. Проте інтенсивність  $\Phi \Pi$ , яка пов'язана з  $\Gamma_1^-$  станом, слабка у порівнянні з тією, що пов'язана з переходом зі стану  $\Gamma_3$ . Таким чином, екситонні стани, пов'язані зі станами Г<sub>3</sub> та Г<sub>1</sub>-симетрії, можуть розглядатися як яскраві та темні екситони [92]. Зазвичай пряме збудження та випромінювальна рекомбінація темних екситонів не можуть відбуватися. Їх збудження відбувається в два етапи: спочатку утворюється вільний (яскравий) екситон внаслідок збудження  $\Gamma_3^-$  стану, тобто відбувається поява яскравих екситонів. Згодом частина цих екситонів термалізується до стану темних екситонів. Оскільки тверді розчини Pb0.30Cd0.70I2 є сильно неоднорідною системою, де відбуваються сильні локальні деформації кристалічної гратки, може відбутися рекомбінація темних екситонів. Ця емісія повинна проявлятися в розподілі часу життя вільних екситонів, збуджених у малих НКЛ PbI<sub>2</sub>. Відсутність повільної компоненти в такому розподілі, очевидно, пов'язана зі слабкою інтенсивністю ФЛ для вільних екситонів. У випадку рекомбінації АЛЕ, інтенсивність ФЛ достатня для спостереження емісії
як яскравих, так і темних екситонів. Таким чином, ми припускаємо, що наявність двох піків у розподілі часу життя 55 нс і 600 нс для АЛЕ пов'язана з рекомбінацією яскравих та темних екситонів, відповідно.

## 4.3.4 Кінетика фотолюмінесценції донорно-акцепторних пар у мікрокристалітах PbI<sub>2</sub>

Спектр ФЛ також містить інтенсивну смугу при 2.437 еВ, яка пов'язана з рекомбінацією донорно-акцепторних пар в об'ємних кристалах PbI<sub>2</sub> [12,62]. У випадку досліджуваних твердих розчинів ця смуга зумовлена випромінюванням у великих НКЛ PbI<sub>2</sub>. На рисунку 4.8 В емісія ДАП, проявляється як смуги ФЛ D1 та D2 [69]. Їх енергетичне положення відповідає 2.444 еВ та 2.413 еВ, відповідно, і вони зумовлені оптичними переходами із акцепторних рівнів з енергією фотоіонізації, яка становить 79 меВ та 92 меВ. Ці акцепторні рівні були названі А1 відповідно [61,69,85]. Акцепторний рівень A2. A1 пов'язаний 31 стехіометричними дефектами (вакансіями свинцю) на поверхні наночастинок [20,27,31-33]. Інший рівень акцептора (А2) може бути пов'язаний із залишковими домішками, оскільки енергетичне положення смуги D2 сильно залежить від зразків кристалів [85]. Донорний рівень (D) з енергією фотоіонізації, рівною 109 меВ, також бере участь у рекомбінації ДАП. Найімовірніше, існування донорного центру зумовлено наявністю вакансій йоду в результаті його нестійкої природи.

Слід зазначити, що енергія випромінюваного світла, пов'язана з безфононною лінією ДАП, визначається наступним співвідношенням [63,64]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\rm g} - (\mathbf{E}_{\rm D} + \mathbf{E}_{\rm A}) + e^2 / \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{R}$$
(4.11)

де  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $E_D$  та  $E_A$  - енергії іонізації донорних та акцепторних центрів, відповідно,  $e^2/\epsilon_0 \epsilon R$  - кулонівська енергія двох іонізованих домішкових центрів (донорних та акцепторних), розділених відстанню R,  $\epsilon_0 \epsilon$  діелектрична проникність досліджуваного матеріалу, е - елементарний заряд. Випромінювання ДАП являє собою суперпозицію різних смуг ФЛ, що відповідають рекомбінації ДАП з різними значеннями *R*. Рекомбінаційний час життя ДАП залежить від значення R: збільшення R викликає збільшення рекомбінаційного часу життя ДАП. Таким чином, слід очікувати, що максимум у розподілі часу життя для більшої енергії випромінювання відповідатиме меншому значенню часу життя.



Рис. 4.13 Експериментальні затухання ФЛ для ДАП при енергії 2.43 еВ у твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub> при 4.5 K, апроксимовані великою сумою (N = 200) експоненціальних функцій (A) та відповідний розподіл часу життя затухання ФЛ (B).

Експериментальні кінетичні дані для смуги ФЛ, що відповідає випромінювальній рекомбінації ДАП у мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> для різних енергій випромінювання, а саме: 2.43 eB i 2.36 eB, показані на рисунках 4.13 i 4.14, відповідно.



Рис. 4.14 Експериментальні дані затухання ФЛ для ДАП для енергії 2.36 еВ у твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>, отримані при 4.5 K, апроксимовані великою (N = 200) сумою експоненціальних функцій (A) та відповідний розподіл часу життя затухання ФЛ (B).

Отримані середні часи життя 1060 нс і 2430 нм відповідають значенням енергії 2.43 еВ і 2.36 еВ відповідно. Напівширини цих піків рівні приблизно 40 нс і 96 нс, відповідно. Прояв такої неоднорідності в часах життя ДАП при близькій енергії випромінювання пояснюється неоднорідністю розмірів НКЛ, що зумовлює невелику різницю енергій донорних та акцепторних рівнів. Слід зазначити, що вимірювання кінетики ФЛ проводилося не для строго фіксованої енергії, а для деякого енергетичного вікна, яке становить близько 5 меВ. Таким чином, у цьому випадку розподіл часу життя включає внесок ДАП з їх енергіями в діапазоні 5 меВ, що визначає розподіл часу життя для окремого піка.

Таким чином, у результаті дослідження кінетики затухання ФЛ був вивчений розподіл часу життя для різних процесів рекомбінації в твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>. Показано, що часи життя збуджених станів різної природи сильно відрізняються. Зокрема, час життя екситонів різної природи варіюється від

десятків пікосекунд для вільних екситонів у мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> до сотень наносекунд для АЛЕ в малих HKЛ PbI<sub>2</sub>. У разі ДАП розподіл часу життя залежить від їх випромінюваної енергії і знаходиться в області одиниць мкс. Отримані результати для положення максимума часу життя і його півширини представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Положення максимуму часу життя для різних процесів рекомбінації в твердих розчинах Pb<sub>0.30</sub>Cd<sub>0.70</sub>I<sub>2</sub>.

Природа рекомбінаційних процесів	Енергія (eB)	Положення максимуму часу життя (нс)	Напівширина піка (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
Автолокалалізовані екситони в малих НКЛ	2.30	55.3 (яскраві) 60.6 (темні)	34.872 333.904
Донорно-акцепторні пари в мікрокристалітах	2.43 2.36	1066.0 2430.0	39.160 96.0

Наявність двох піків у розподілах часу життя при енергії 2.53 еВ зумовлено емісією вільних і зв'язаних екситонів у великих НКЛ  $PbI_2$  або мікрокристалітах. У той же час поява двох піків при енергії 2.30 еВ пов'язана з утворенням яскравих і темних АЛЕ в малих НКЛ. Інтенсивність ФЛ яскравих екситонів є вирішальною як при низьких, так і при кімнатній температурах. Розподіл часу життя для цих екситонів відповідає піку при 55 нс. Це вказує на те, що випромінювання твердих розчинів  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$ , яке визначається станами АЛЕ, є швидким. Таким чином, результати проведених досліджень показують можливість розробки нових

швидкодіючих наносцинтиляторних матеріалів на основі досліджених твердих розчинів.

## Основні результати та висновки до розділу 4

- Проведено дослідження кінетики ФЛ сильно гетерогенних сцинтиляційних матеріалів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.
- Встановлено розподіли часів життя, що відповідають різним випромінювальним рекомбінаційним процесам в НКЛ та мікрокристалітах PbI<sub>2</sub> наноструктурованих твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.
- Показано, що рекомбінаційні процеси, пов'язані із поверхневими станами, які в значній мірі визначають свічення даних матеріалів при кімнатній температурі, є швидкими і відповідають наносекундному діапазону.
- Показано, що досліджувані кристали PbCdI<sub>2</sub> є швидкодіючими і на їх основі можуть бути розроблені ефективні сцинтиляторні детектори радіаційного випромінювання.

## ВИСНОВКИ

- Проведено дослідження морфології поверхні та особливостей кристалічної структури гетерогенного твердого розчину Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.
- Виявлено та досліджено утворення НКЛ PbI<sub>2</sub> в кристалічній матриці CdI<sub>2</sub>.
- Запропоновано механізм автолокалізації екситонів, пов'язаний з деформацією іонно-ковалентних зв'язків Pb–I на поверхні НКЛ.
- Встановлено природу випромінювальних рекомбінаційних процесів в НКЛ та кристалітах PbI<sub>2</sub>, утворених природним чином у твердому розчині Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>.
- Досліджено температурну еволюцію вкладів у спектри ФЛ різних випромінювальних процесів в НКЛ PbI<sub>2</sub> різних розмірів.
- Показано, що при кімнатній температурі свічення таких наноструктурованих матеріалів є інтенсивним і, в значній мірі, визначається наявністю глибоких власних люмінесцентних станів на поверхні НКЛ PbI<sub>2</sub>.
- Показано, що природа ХЛ аналогічна природі ФЛ та, при кімнатній температурі, визначається, в основному, вкладами глибоких поверхневих люмінесцентних станів, що утворюються в НКЛ PbI<sub>2</sub> різного розміру.
- Встановлено шляхи підвищення ефективності свічення даних матеріалів.
- Встановлено розподіли часів життя, різних випромінювальних рекомбінаційних процесів в НКЛ та мікрокристалітах PbI<sub>2</sub>.
- Показано, що рекомбінаційні процеси, пов'язані із поверхневими станами, які визначають свічення даних матеріалів при кімнатній температурі, є швидкими і відповідають наносекундному діапазону. Таким чином, досліджувані кристали є швидкодіючими і на їх основі можуть бути розроблені ефективні сцинтиляторні детектори радіаційного випромінювання.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1. P. C. F. Di Stefano, N. Coron, P. de Marcillac et al., J. Low Temp. Phys., 151 (2008) 902-907.
- 2. H. Kraus, V. B. Mikhailik, Y. Ramachers et al., Phys. Lett. B, 610 (2005) 37–44.
- 3. I. Bavykina, G. Angloher, D. Hauff et al., Opt. Mater., 31 (2009) 1382-1387.
- S.E. Derenzo, E. Bourret-Courchesne, Z. Yan, G. Bizarri, A. Canning, G. Zhang, J.Lumin. 134 (2013) 28.
- 5. P.J. Sellin, Nucl Instrum, Methods Phys. Res. A 563 (2006) 1.
- 6. M. M. Marino, M. Sawamura, and W. C. Ermler, Phys. Rev. B 41, 1270 (1990).
- M. S. Furyer, P. A. Skubenko, P. M. Bukivskij, L. M. Tarakhan, E. D.Chesnakov, I. G. Vertygel, A. I. Ovcharenko, L. S. Ivanova, R. V. Gamernyk, and Yu. P. Gnatenko, J. Appl. Phys. 108, 103711 (2010).
- E.D. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo, M.J. Weber, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 579 (2007) 1.
- K.S. Shaha, R.A. Streetb, Y. Dmitriyeva, P. Bennetta, L. Cirignanoa, M. Klugermana, M.R. Squillantea, G. Entinea, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 458 (2001) 140.
- N.V. Klassen, V.V. Kedrov, V.N. Kurlov, Yu. A. Ossipyan, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, N.P. Kobelev, E.A. Kudrenko, O.A. Krivko, A.P. Kiselev, A.V. Bazhemnov, T.N. Fursova, IEEE Trans. Nucl. Sci. 55 (2008) 1536.
- S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintenberg, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A 505 (2003) 111.
- 12. P. Gu, M. Watanabe, and T. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 4450 (1995).
- 13. Ishibashi, M. Watanabe, and T. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1767(1993).
- 14. Yu. P. Gnatenko, M. S. Fur'yer, P. M. Bukivskij, P. A. Skubenko, Yu.P. Piryatinski, and R. V. Gamernyk, Ukr. J. Phys. 56, 1015 (2011).
- 15. T. Ohata, P. Gu, and T. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 864 (1997).
- 16. P. Gu, and T. Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 868 (1997).

- M.R. Bergren, P.K. Palomaki, N.R. Neale, T.E. Furtak, M.C. Beard, Nano Lett. 10 (2016) 2316.
- Yu.D. Glinka, S.H. Lin, L.P. Hwang, Y.T. Chen, N.H. Tolk, Phys. Rev. B 64 (2001) 085421.
- 19. X. Liu, S.T. Ha, Q. Zhang, M. de la Mata, ACS Nano 9 (2015) 687.
- 20. I. Baltog, M. Baibarac, S. Lefrant, J. Phys. : Condens. Matter 21 (2009) 025507.
- 21. C. -X. Sheng, Y. Zhai, E. Olejnik, C. Zhang, D. Sun, Z.V. Vardeny, Opt. Mater. Express 5 (2015) 530.
- M. Velicky, M.A. Bissett, C.R. Woods, P.S. Toth, T. Georgiou, I.A. Kinloch, K.S. Novoselov, R.A.W. Dryfe, Nano Lett. 16 (2016) 2023.
- R. Ahuja, H. Arwin, A. Ferreira da Silva, C. Persson, J.M. Osorio, J. Souza de Almeida, C.M. Araujo, E. Veje, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, B. Johansson, J. Appl. Phys. 92 (2002) 7219.
- 24. I. Ch Schlüter, M. Schlüter, Phys. Rev. 9 (1974) 1652.
- 25. M. Watanabe, A. Ishibashi, T. Hayashi, J. lumin. 48&49 (1991) 87.
- Yu. P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu. P. Piryatinski, A.P. Bukivskii, P.A. Skubenko, R.V. Gamernyk, J. Appl. Phys. 112 (2012) 093708.
- 27. I. Dag, E. Lifshitz, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8962.
- Yu. Gnatenko, A. Bukivski, Yu. Piryatinskii, APS March Meeting, March 2–6, 2015;
   San Antonio, Texas, Bull. Am. Phys. Soc. 2015, 60, H1.00313.
- 29. G.K. Kasi, N.R. Dollahon, T.S. Ahmadi, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1778.
- 30. K. Mallik, T.S. Dhami, Phys. Rev. B 58 (1998) 13055.
- 31. E. Lifshitz, L. Bykov, M. Yassen, Z. Chen-Esterlit, Chem. Phys. Lett. 273 (1997) 381.
- 32. E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag, J. Lumin. 70 (1996) 421.
- I. Baltog, M. Piticu, M. Constanttinescu, C. Ghita, L. Ghita, Phys. Stat. Sol. (a) 52 (1979) 103.
- 34. E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag, J. Phys. Chem. 99 (1995) 1245.
- 35. A. Bukivskii, Yu. Gnatenko, Yu. Piryatinskii, APS March Meeting, March 14–18, 2016; Baltimore, Maryland, Bull. Am. Phys. Soc. 2016, 61, G1.00034.

- 36. Yu. Gnatenko, A. Bukivskii, Yu. Piryatinskii, APS March Meeting, March 18–22,
  2013; Baltimore, Maryland, Bull. Am. Phys. Soc. 2013, 58, V1.00310.
- A. Yu Kobitski, K.S. Zhuravlev, H.P. Wagner, D.R.T. Zahn, Phys. Rev. B 63 (2001) 115423.
- 38. G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. 76, 2961 (1996).
- 39. M. H. Nayfeh, N. Rigakis, and Z. Yamani, Phys. Rev. B 56, 2079 (1997).
- 40. V. Ya.Degoda, N.Yu.Pavlova, G.P.Podust, A.O.Sofiienko, Physica B 465 (2015) 1-6.
- M.S. Brodyn, V.Ya. Degoda, A.O. Sofiienko, B.V. Kozhushko, V.T. Vesna, Monocrystalline ZnSe as an ionising radiation detector operated over a wide temperaturerange, Rad. Meas. 65(2014)36–44.
- 42. M.K. Klintenberg, M.J. Weber, S.E. Derenzo, J. Lumin. 102 (2003) 287.
- A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski American Physical Society, APS March Meeting 2013, Volume 58, Number 1, V. 1.00308.
- 44. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Mat. Chem. And Phys., 199 (2017) 577.
- 45. Mathias Forsberg, Carl Hemmingsson, Hiroshi Amano and Galia Pozina, Scientific Reports 5 (2015) 7889.
- 46. T. Bartel, M. Dworzak, a) M. Strassburg, b) A. Hoffmann, A. Strittmatter, and D. Bimberg, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 1946.
- 47. C. J. Sandorff, D. M. Hwang, and W. M. Chung, Phys. Rev. B 33, 5953(1986).
- 48. Yu. P. Gnatenko, M.S. Furyer, A.P. Bukivskii, L.M. Tarakhan, R.V. Gamernyk, J. Lumin. 160 (2015) 258.
- Yu. P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, I.O. Faryna, A.S. Opanasyuk, M.M. Ivashchenko, J. Lumin. 146 (2014) 174.
- 50. Yu.P Gnatenko, O.A Shigil'chev, E. Rutkovskii, G. Contreras-Puente, M. Cardenas-Garcia, Physics of the Solid State 40 (1998) 564
- 51. Yu.P. Gnatenko, R.V. Gamernyk, I.A. Faryna, V.S. Blazhkiv, A.S. Krochuk, Semiconductors 30 (1996) 197.
- Yu.P. Gnatenko, I.O. Faryna, P.M. Bukivskij, O.A. Shigiltchoff, R.V. Gamernyk, S.Yu. Paranchych, Semiconductor science and technology 20 (2005) 378.

- R.V. Gamernyk, Yu. P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, P.A. Skubenko, V.Y. Slivka, J. Phys. : Condens. Matter. 18 (2006) 5323.
- 54. H. Scher, M. F. Shlesinger, and J. T. Bender, Phys. Today 26 (1991) 24.
- 55. FAST (Fluorescence Analysis Software Technology) [computer program]. Version
   3.5.0. Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. (2017) Available from: URL:
   https://www.edinst.com/products/fast-software-advanced-lifetime-analysis/
- 56. FAST Advanced Analysis of Fluorescence Kinetics [Operating Instructions], Issue 6 (December 2011), Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. Available from: URL: https://www.edinst.com/products/fast-software-advanced-lifetime-analysis/
- 57. W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morrison, Phys. Rev. B 19 (1979) 2305.
- 58. F. Lévy, A. Mercier, J.P. Voitchovsky, Sol. State Comm. 15 (1974) 819.
- T. Hayashi, P. Gu, M. Watanabe, Proc. Int. Conf. Excitonic Processes in Condensed Matter, ed. J.Singh, SPIE, Washington. 2362 (1995) 194.
- 60. Yu. P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, J. Appl. Phys. 112 (2012) (093715-1).
- 61. A.E. Dugan, H.K. Henisch, Phys. Rev. 171 (1968) 1047.
- 62. V.A. Bibik, N.A. Davydova, Phys. Stat. Sol. (a) 126 (1991) K191.
- 63. R. Tenne, H. Mariette, C. Levy-Clement, R. Jager-Waldau, Phys. Rev. B 36 (1987) 1204.
- 64. Y. Kokubun, H. Watanabe, M. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1393.
- C. De Blasi, S. Galassini, C. Manfredotti, G. Micocci, L. Ruggiero, A. Tepore, Sol. St. Commun. 25 (1978) 149.
- 66. A. Friedenberg, Y. Shapira, Surf. Sci. 115 (1982) 606.
- 67. A. Friedenberg, Y. Shapira, Thin Solid Films 90 (1982) 215.
- 68. Yu P Gnatenko, PM Bukivskij, Materials Research Express 2 (2015) 095903.
- 69. A.P. Bukivskii, Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, R.V. Gamernyk, Journal of Luminescence 185 (2017) 83.
- I. Bolesta, S. Velgosh, Yu. Datsiuk, I. Karbovnyk, V. Lesivtsiv, T. Kulay, A.I. Popovd, S. Bellucci, M. Cestelli Guidi, A. Marcelli, M. Piccinini, Radiation Measurements 42 (2007) 851.

- S. Bellucci, I. Bolesta, M. Cestell Guidi, I. Karbovnyk, V. Lesivciv, F. Micciulla, R. Pastore, A. I. Popov and S. Velgosh, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 395015.
- 72. I. Karbovnyk, I. Bolesta, I. Rovetskyi, V. Lesivtsiv, Ya. Shmygelsky, and S. Velgosh, Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur, 42 (2016) 756.
- 73. I. Karbovnyk, V. Lesivtsiv, I. Bolesta, S. Velgosh, I. Rovetsky, V. Pankratov, C. Balasubramanian, A.I. Popov, Physica B 413 (2013) 12.
- 74. P. Bode, Detectors of Radiation, in Yuri Mikhailovich Tsipenyuk (Editor) Physical methods, instruments and measurements, EOLSS Publications, Vol. II, 2009, p. 364.
- 75. Martin Nikl, Meas. Sci. Technol. 17 (2006) R37.
- 76. P. A. Rodny, P. Dorenbo, and C. W. E. VAN Euk, phys. stat. sol. (b) 187 (1995) 15.
- 77. J.W. Cahn, Acta Metall. 12 (1964) 1457.
- 78. P.J. Pincus, Chem. Phys. 75 (1981) 1996.
- 79. P.G. Degennes, J. Chem. Phys. 72 (1980) 4756.
- 80. D.H. Jaw, J.R. Chang, Y.K. Su, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3883.
- L.S. Vavilova, V.A. Kapitonov, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, I.S.Tarasov, I.P. Ipatova, V.A. Shchukin, N.A. Bert, A.A. Sitnikova, Semiconductors 33(1999) 1010.
- 82. G.B. Stringfellow, J. Electron. Mater. 11 (1982) 903.
- Y.M. Shernyakov, D.A. Bedarev, E.Y. Kondrat'eva, P.S. Kop'ev, A.R. Kovsh, N.A. Maleev, M.V. Maximov, S.S. Mikhrin, A.F. Tsatsul'nikov, V.M. Ustinov, B.V. Volovik, A.E. Zhukov, Z.I. Alferov, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, Electron. Lett. 1982 (1982) 898.
- John Androulakis, Chia-Her Lin, Hun-Jin Kong, Ctirad Uher, Chun-I Wu, Timothy Hogan, Bruce A. Cook, Thierry Caillat, Konstantinos M. Paraskevopoulos, and Mercouri G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 129 (1982) 9780.
- A.P. Bukivskii, A.O. Sofiienko, V.Ya. Degoda, R.V. Gamernyk, and Yu.P. Gnatenko, Materials Science in Semiconductor Processing, 67 (2017) 28.
- J. Trzmiel, K. Weron1, J. Janczura and E Placzek-Popko, Journal of Physics: Condensed Matter, 21 (2009) 345801.
- 87. M'ario N. Berberan-Santos, Journal of Mathematical Chemistry 38 (2005) 165.

- Tiago Palmeira, Mário N. Berberan-Santos, Journal of Mathematical Chemistry, 52 (2014) 2271.
- Mário N. Berberan-Santos, Evgeny N. Bodunov, Bernard Valeur, Springer Ser Fluoresc 4 (2008) 67.
- 90. S.I. Pelet, M.J. Previte, L.H. Laiho, P.T. So, Biophys J., 87 (2004) 2807.
- 91. K. V. Kavokin, I. A. Merkulov, D. R. Yakovlev, W. Ossau, and G. Landwehr, Phys. Rev., 60 (1999) 16499.
- 92. Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu.P. Piryatinski, J. Appl. Phys., 115 (2014) 133709.
- Yu. P. Gnatenko, Yu. P. Piryatinski, P. M. Bukivskij, D. D. Kolendryckyj, O. A. Shigiltchoff, and R. V. Gamernyk, J. Phys.: Condens. Matter 18, 9603 (2006).
- 94. Yu. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, Yu. P. Piryatinski, I. O. Faryna, O. A. Shigiltchov, and R. V. Gamernyk, Appl. Phys. Lett. 95, 112109 (2009).
- Yu. P. Gnatenko, Yu. P. Piryatinski, R. V. Gamernyk, I. O. Faryna, P. M.Bukivskij, S.
   Yu. Paranchych, and L. D. Paranchych, Proc. SPIE 5209,156 (2003).
- 96. M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1966).
- 97. A. F. van Driel, G. Allan, C. Delerue, P. Lodahi, W. L. Vos, and D. Van-maekelbergh, Phys. Rev. Lett. 95, 236804 (2005).
- S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 89, 186802 (2002).
- 99. Ю.П. Гнатенко, Р.В. Гамерник, І.А. Фарина, П.І. Бабій, «Глубокие примесные состояния и собственные дефекты в фоторефрактивных кристаллах Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te», Физика твердого тела, т. 40, № 7 (1998), ст. 1216
- 100.Information card for entry 9009140, Crystallography Open Database [Crystal structure<br/>information for PbI2] (2016)Availablefrom:URL:http://www.crystallography.net/cod/9009140.html

- 101. Information card for entry 9009138, Crystallography Open Database [Crystal structureinformationforCdI2](2013)Availablefrom:URL:<a href="http://www.crystallography.net/cod/9009138.html">http://www.crystallography.net/cod/9009138.html</a>
- 102. Maya2000Pro Series Spectrometers [Operation Manual]. Dunedin FL, USA: Ocean Optics, Inc. (2016) Available from: URL: <u>https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/MayaPro.pdf</u>
- 103. LifeSpec2 spectrometer [Brochure and specifications], (2015), Livingston: Edinburgh Instruments Ltd. Available from: URL: <u>https://www.edinst.com/wpcontent/uploads/2015/07/Lifespec-2-Brochure.pdf</u>
- 104. М.С. Бродин, И.В. Блонский, "Экситонные процессы в слоистых кристаллах". Киев : Наук. думка, (1986), разд. 1.
- 105. Бокий Г. Б. "Кристаллохимия". Москва: Изд-во Московского университета, (1960).
- 106. Бокий Г. Б. "Введение в кристаллохимию". Москва: Изд-во Московского университета, (1954).
- 107. Forty A. J. "The growth of CdI<sub>2</sub> crystals". Phil. Mag., 43 (1952) 377 392.
- Wilson J. A., Yoffe A. D., "The transition metal dichalcogenides". Adv. Phys., 18, N 73 (1961), p. 193 335.
- 109. Arnfeit H. "On the formation of layer lattices". Ark mat. astron., Fys. B, 23, N 2 (1932), p. 74-78.
- Верма А., Кришна П. "Политипизм и полиморфизм в кристаллах". Москва: Изд-во Мир (1969).
- 111. Mitcheli R. S. "Structural polytypism of lead Iodide". Z. Kristallogr., 8, N 8 (1969), p. 372 384.
- 112. Пинскер З. Г., Татаринова Л. И., Новикова В. А. "Электроннографические исследования структуры иодистого свинца". ЖФХ, 18, N 3 (1944), с. 419-424.
- 113. Minagawa T. "Common polytypes of PhJ, at low and high temperatures the 2H 12R transformation". Acta crystallogr., 31, N 6 (1975), p. 374 379.

- 114. Давыдов А. С. "Теория молекулярных экситонов". Москва: Наука, (1968).
- 115. Нокс Р. "Теория экситонов". Москва: Наука (1968).
- 116. Агранович В. М. "Теория экситонов". Москва: Наука, (1968).
- Пекар С. И. "Кристаллооптика и добавочные световые волны". Киев: Наук. думка, (1982).
- 118. Москаленко С. А. "Введение в теорию экситонов большой плотности". Кишинев: Штиинца, (1983).
- Balderechi A., Dias M. G. "Anisotropy excitons in semiconductors". Nuovo cim. B, 68, N 1 (1970), p. 217 – 224.
- 120. Zimmerman H. "Exciton energy binding in anisotropic crystals". Phys. status solid, 46, N 2 (1971), p. K111 K114.
- N. N. Kolychev, G. G. Tarasov, A. M. Yaremko, V. I. Sheka. "Spectrum of Wannier excitons in layers crystals" Phys. status solidi B, 98, N 1, (1980) p. 527 – 535.
- 122. M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura. "Excitonic Processes in Solids" Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1986) Chap. 4.
- 123. Y. Toyozawa: "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics" Proc. Int. Conf., Hamburg, (1974) Pergamon Vieweg, p. 317.
- 124. M. Schreiber and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 1544.
- И.В. Блонский, И.С. Горбань, В.А. Губанов и др. "Политипизм и люминесценция в иодиде свинца". ФТТ, 15, No 11 (1973), с. 3664 – 3669.
- 126. Блонский И. В., Мизрухин Л. В., Тищенко В. В. "Индикация фазового перехода 1го рода в иодиде свинца методом экситонной спектроскопии". Письма в ЖЭТФ, 29, No 12 (1979), с. 741 – 744.
- 127. PbI<sub>2</sub>, ID: mp-567503 [Material Details], (2018), Materials Project, Lawrence Berkeley National Laboratory. Available from: URL: <u>https://materialsproject.org/materials/mp-567503/</u>

- 128. CdI<sub>2</sub>, ID: mp-28248 [Material Details], (2018), Materials Project, Lawrence Berkeley National Laboratory. Available from: URL: <u>https://materialsproject.org/materials/mp-28248/</u>
- 129. Accuracy of Band Structures [Calculations Manual], (2018), Materials Project, Lawrence Berkeley National Laboratory. Available from: URL: https://www.materialsproject.org/wiki/index.php/Calculations\_Manual#Accuracy\_of\_T otal\_Energies
- 130. R. W. G. Wyckoff, J. Crystal Structures, 1 (1963), 239 444