

УДК 535.37; 535.14; 535.212  
PACS 42.25.Kb, 61.46.Nk, 87.15.mq

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІВ $\text{CsPbCl}_3$ , ВКРАПЛЕНИХ У ДІЕЛЕКТРИЧНУ МАТРИЦЮ $\text{CsCl}$

Т. Демків

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

Досліджено температурну поведінку часу загасання люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у діелектричну матрицю  $\text{CsCl}$ . Скорочення часу загасання екситонної люмінесценції, високоенергетичний зсув екситонних піків та значна інтенсивність люмінесценції дозволяє припускати реалізацію надвипромінювання у нанокристалах  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ . Розрахований для нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ , в інтервалі 10-50 К час загасання задовільно збігається з експериментальними даними і за температур, вищих 10 К, свідчить про наявність як випромінювального, так і безвипромінювального каналів релаксації.

**Ключові слова:** люмінесценція, час загасання, нанокристал, екситон

Одним з напрямків створення нових матеріалів для мікро- та наноелектроніки є використання низькорозмірних об'єктів. Значну зацікавленість викликають нульовимірні об'єкти - напівпровідникові нанокристали, дисперговані в твердотільних діелектричних матрицях [1].

Оптичні властивості нанокристалів у кристалічних діелектричних матрицях в останні роки вивчаються через можливість реалізації в них квантово-розмірних ефектів [2]. Зокрема, через можливість збільшення інтенсивності люмінесценції за одночасного скорочення часу загасання екситонного випромінювання в обмежених за розмірами системах шляхом реалізації, наприклад, явища надвипромінювання [3]. Цікавим і практично важливим, особливо для сцинтиляторів, є суттєве зменшення часу релаксації, обернено пропорційного до числа атомів, які беруть участь у надвипромінюванні. Дослідження надшвидких процесів у напівпровідниках та діелектриках є одним з актуальних напрямів у сучасному люмінесцентному матеріалознавстві.

Серед низки напівпровідникових нанокристалів, які інтенсивно досліджуються з використанням різних експериментальних і теоретичних методик, особливе місце займають свинцевовмісні нанокристали типу  $\text{CsPbCl}_3$ . Перспективна цінність кристалів із диспергованими наночастинками полягає в їх інтенсивній люмінесценції у видимому діапазоні, яка співмірна з інтенсивністю відповідних монокристалів та

коротких часах загасання порядку декількох десятків пікосекунд [5, 6]. Це зумовило проведення додаткових досліджень люмінесцентних характеристик домішкових нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  в діелектричних матрицях  $\text{CsCl}$ .

Кристали  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (1 mol.%) вирошувались у вакуумованих кварцевих ампулах методом Стокбаргера. Після синтезу кристали  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (1 mol.%) відпалювались за температури  $250^\circ\text{C}$  протягом 100 год. для стимулювання процесів агрегації нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  у матриці  $\text{CsCl}$ .

Вимірювання спектрів люмінесценції кристалів  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (1 mol.%) проводились з використанням синхротронного випромінювання на обладнанні станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (DESY, Гамбург) [7].

Відомо, що розмірне квантування електронного спектру проявляється в оптичних властивостях наночастинок [8], коли розміри кристала стають співмірними з довжиною хвилі де-Бройля для електронів, екситонів або інших квазічастинок.

Спектральне положення екситонної смуги люмінесценції нанокристалів типу  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю, є, як правило, результатом конкурентної дії двох явищ: квантово-розмірного ефекту та гідростатичного тиску [9].

Дослідження у роботах [5, 10] показало, що у нанокристалах  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених в  $\text{CsCl}$ , реалізується випадок сильного квантування. Унаслідок квантово-розмірного ефекту смуга люмінесценції вільного екситона нанокристала зсувається в короткохвильову сторону відносно смуги випромінювання монокристала  $\text{CsPbCl}_3$  на величину  $\Delta E$ , яка пов'язана з радіусом нанокристала  $R$  співвідношенням [11]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}. \quad (1)$$

де  $\mu$ - приведена маса екситона. Для  $\text{CsPbCl}_3$   $\mu = 0,65 m_0$  ( $m_0$  - маса вільного електрона).

Спектр люмінесценції вільного екситона для нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ , представлений на рис.1. Як видно з рисунку, для кристала  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (0,5 mol.%) високоенергетичний зсув вільного екситона  $\Delta E \sim 26$  меВ. Визначений з формули (1) середній радіус нанокристала  $\text{CsPbCl}_3$  дорівнює 4,7 нм. Однак високоенергетичний зсув  $\Delta E$  (рис.1) характерний тільки для нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  за концентрації свинцю у вихідному розчині менше (0,5 mol.%) (суцільна крива 1). За більшої концентрації свинцю у вихідному розчині розмір отриманих після температурного відпалу нанокристалів був суттєво більшим, що стало причиною відсутності квантово-розмірного ефекту - максимуми кривих 2 та 3 збігаються.

Для частинки маси  $m_1$ , яка рухається в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з непроникними стінками (потенціальна енергія частинки  $U(0) = U(a) = \infty, U(x) = 0, 0 < x < a$ ), стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд [12]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (2)$$

Розв'язком рівняння (2) з урахуванням граничних умов  $\psi(0) = \psi(a) = 0$  та умови нормування є хвильова функція

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}nx\right) \quad (3)$$

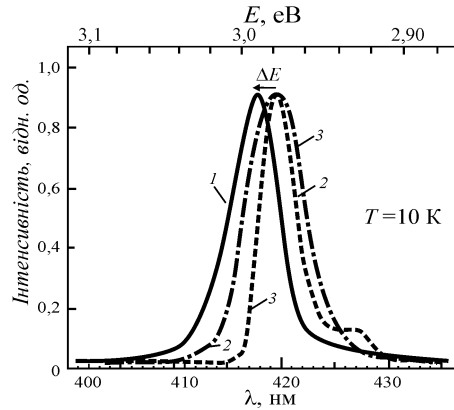


Рис. 1. Спектри люмінесценції за  $\lambda = 242$  нм і  $T = 10$  К:  
 1 - кристала  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (0,5 mol.%); 2 - кристала  $\text{CsCl-PbCl}_2$  (5 mol.%);  
 3 - монокристала  $\text{CsPbCl}_3$ .

та енергія частинки  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_1 a^2} n^2$ .

Для частинки у тривимірній потенціальній ямі об'єму  $V = a^3$  розв'язок рівняння Шредінгера є таким:

$$\psi_{n,m,l}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi m y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi l z}{a}\right), \quad (4)$$

а енергетичний спектр  $E_{n,m,l} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0} (n^2 + m^2 + l^2)$ , де  $n, m, l$  - квантові числа.

Запишемо хвильову функцію  $\psi(x)$  (3) частинки в імпульсному зображенні [12]

$$C(p) = \int_0^a \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x) dx = 2n \sqrt{\pi a \hbar^3} \frac{\sin\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2} n\right)}{(\pi n \hbar)^2 - (pa)^2} \exp\left\{-i\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}(n-1)\right)\right\}, \quad (5)$$

що визначає розподіл за імпульсами

$$|C(p)|^2 = \frac{4\pi a \hbar^3 n^2}{(\pi^2 n^2 \hbar^2 - \pi^2 a^2)} \sin^2\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2} n\right), \quad (6)$$

довгохвильова границя якого

$$|C(p)|^2 = \frac{4a}{\pi^3 n^2 \hbar} \sin^2\left(\frac{\pi}{2} n\right). \quad (7)$$

У цьому наближенні для частинки у кубічній потенціальній ямі з лінійними розмірами  $a$  розподіл за імпульсами має вигляд:

$$|C(p)|^2 = \frac{4a}{\pi^3 n^2 \hbar} \sin^2\left(\frac{\pi}{2} n\right) \frac{4a}{\pi^3 m^2 \hbar} \sin^2\left(\frac{\pi}{2} m\right) \frac{4a}{\pi^3 l^2 \hbar} \sin^2\left(\frac{\pi}{2} l\right). \quad (8)$$

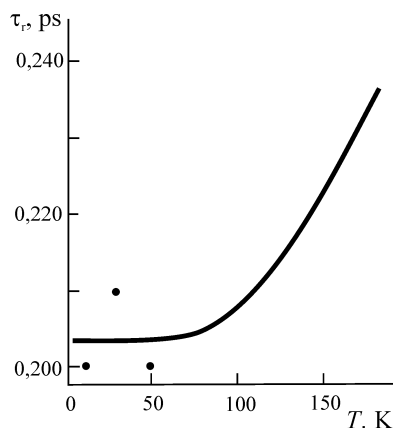


Рис. 2. Розрахована за формулою (10) температурна залежність часу загасання  $\tau$  люмінесценції наночастинок  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених в матрицю  $\text{CsCl}$ . Крапки - експериментальні значення.

Імовірність випромінювального переходу, обернена до часу життя, залежить від термічної заселеності рівнів і дорівнює [10]:

$$\tau_r^{-1}(T) = \frac{\sum_{nml} 2\Gamma_{nml} e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_{nml} e^{-\frac{E}{kT}}}, \quad (9)$$

де  $\Gamma_{nml} = \frac{1}{2}\tau_r^{-1}(0)|C_{nml}(0)|$  - амплітуда коефіцієнта загасання для хвильової функції  $\psi_{n,m,l}$  частинки.

Таким чином, залежність часу загасання  $\tau$  від температури для частинки в кубічній нескінченно глибокій квантовій ямі має вид:

$$\tau_r(T) = \frac{\tau_0 \sum_{nml} \exp\left(-\frac{\Delta E_1(n^2+m^2+l^2)}{kT}\right)}{\sum_{nml} \left(\frac{1}{n^2} \sin\left(\frac{\pi}{2}n\right)^2 \frac{1}{m^2} \sin\left(\frac{\pi}{2}m\right)^2 \frac{1}{l^2} \sin\left(\frac{\pi}{2}l\right)^2\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_1(n^2+m^2+l^2)}{kT}\right)}, \quad (10)$$

де  $\Delta E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_1 a^2}$  визначає енергетичний спектр квантованих рівнів енергії частинки

$$\tilde{E}_{nml} = E_0 + \Delta E_1(n^2 + m^2 + l^2). \quad (11)$$

На рис.2 крапками зображено експериментальні значення часу релаксації випромінювання за трьох різних температур. За формулою (10) розрахована залежність часу загасання люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ . Характерна віддаль  $\Delta E_1$  між рівнями дорівнює 2,6 меВ [10],  $\tau_0$  розглядався як вільний параметр і за результатами усереднення дорівнює 0,204 нс.

Температурну залежність часу релаксації  $\tau(T)$  нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених в матрицю  $\text{CsCl}$ , досліджували автори [10]. Для оцінки  $\tau(T)$  замість формули

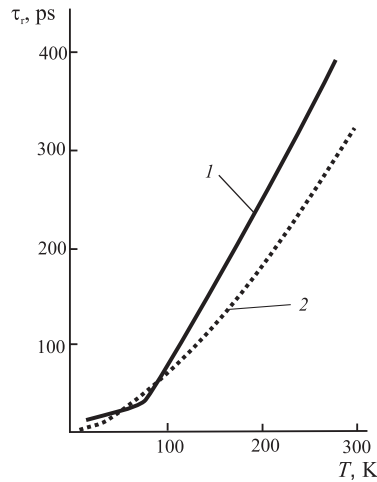


Рис. 3. Температурні залежності часу загасання люмінесценції нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених в матрицю  $\text{CsCl}$ : 1 - розрахованого авторами [10]; 2 - розрахованого за формулою (10).

(9) вони використовували її наближені аналітичні залежності для різних діапазонів температур. На рис. 3 зображено залежність  $\tau(T)$ , отриману в цій роботі (суцільна крива 1) та розраховану за формулою (10) (пунктирна крива 2).

Різкий злам на кривій 1 зумовлений використанням авторами [10] наближених виразів формули (10) для різних діапазонів температур. Зокрема, для опису  $\tau(T)$  в діапазоні 10-50 К автори [10] використовують вираз з  $\Delta E_1 = 2,6$  меВ та  $\tau(0) = 30$  пс, в діапазоні 70-270 К –  $\Delta E_1 = 7$  меВ та  $\tau(0) = 30$  пс. Крива 2 в діапазоні 10-270 К отримана чисельним розрахунком  $\tau(T)$  безпосередньо з залежності (10) за  $\Delta E_1 = 2,6$  меВ та  $\tau(0) = 30$  пс.

На рис. 4 представлено температурну залежність інтенсивності  $I$  свічення вкраплених в матрицю  $\text{CsCl}$  нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ . За зростання температури з 12 К до 50 К інтенсивність свічення зменшується на порядок, тоді як в межах 50-80 К вона змінюється значно повільніше. Зменшення інтенсивності зі збільшенням температури може бути зумовлене як втратою когерентності випромінювання у нанокристалах  $\text{CsPbCl}_3$ , так і безвипромінювальною релаксацією. За таких умов сумарна інтенсивність випромінювання дорівнює:

$$I = I_{o1}e^{-\frac{t}{\tau_r}} + I_{o2}e^{-\frac{t}{\tau_s}}, \quad (12)$$

де  $I_{o1}e^{-\frac{t}{\tau_r}}$  – інтенсивність свічення, зумовленого некогерентним випромінюванням,  $I_{o2}e^{-\frac{t}{\tau_s}}$  – інтенсивність свічення, зумовленого когерентним випромінюванням, де  $\tau_s$  – час загасання надвипромінювання,  $\tau_r$  – час термалізації. Причому інтенсивність свічення некогерентного випромінювання  $I_1 \sim (N - N_s)I_o$ ,  $I_2 \sim N_s^2 I_o$ , де  $N$  – загальна кількість центрів свічення,  $N_s$  – кількість когерентних центрів свічення.

Сумарний час загасання визначається співвідношенням

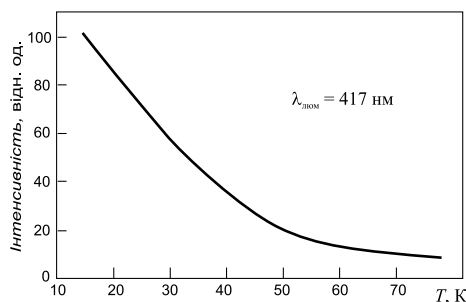


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності  $I$  смуги випромінювання нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  при  $\lambda = 355$  нм.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_s}. \quad (13)$$

Враховуючи, що у випадку надвипромінювання  $\tau_s = \frac{\tau_r}{N_s}$  і те, що відповідно до рис.4 число когерентних центрів випромінювання зі зростанням температури зменшується, сумарний час загасання мав би зростати зі збільшенням температури. Однак крива на рис.2 заперечує цю тенденцію. У інтервалі абсолютних температур до 50 К час залишається сталим. Це означає, що вже за низьких температур у релаксаційних процесах беруть участь фонони [13], які приводять до втрати когерентності екситонів.

### Висновки

Розрахований час загасання люмінесценції для нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ , в інтервалі 10-50 К задовільно збігається з експериментальними даними і за температур, вищих 10 К, свідчить про наявність як випромінювального, так і безвипромінювального каналів релаксації.

Скорочення часу загасання екситонної люмінесценції, високоенергетичний зсув екситонних піків нанокристалів  $\text{CsPbCl}_3$  порівняно з об'ємними аналогами та значна інтенсивність люмінесценції дозволяє припускати реалізацію надвипромінювання у нанокристалах  $\text{CsPbCl}_3$ , вкраплених у матрицю  $\text{CsCl}$ .

### Список використаної літератури

1. *Nikl M.* Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V. Laguta, A. Vedda // J. Phys. Stat. Sol.(b) – 2008. – Vol. 245, N 9. – P. 49–56.
2. *Nikl M.* Quantum size effect in the excitonic luminescence of  $rm\text{CsPbX}_3$ -like quantum dots in  $\text{CsX}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) single crystal host / M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova [et al.] // Journal of Luminescence – 1997. – Vol. 72-74. – P. 377–379.
3. *Андреев А.В.* Коллективное спонтанное излучение (сверхизлучение Дике) / А.В. Андреев, В.И. Емельянов, Ю.А. Ильинский // Успехи физ. наук. – 1980. – Т. 132. – С. 653–659.

4. *Меньшиков Л.И.* Сверхизлучение и некоторые родственные явления / Л.И. Меньшико // Успехи физ. наук. – 1999. – Т. 169. – С. 114–118.
5. *Myagkota S.* Luminescence characteristics of CsPbCl<sub>3</sub> single- and nanocrystals in 4 to 26 eV energy range / S. Myagkota, A. Gloskovsky, S. Stefanskii, O. Mel'nic // Func. Mater. – 2002. – Vol. 9, N 2. – P. 196–201.
6. *Myagkota S.* Luminescent kinetic characteristics CsPbCl<sub>3</sub> aggregates dispersed in Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl (x = 0,05 ÷ 0,2) matrices / S. Myagkota, A. Gloskovsky, R. Gladyshevskii, A. Voloshinovskii // Condens. Matter. Physics. – 2003. – V. 6, № 2(34). – С. 325–332.
7. *Zimmerer G.* A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 859–864.
8. *Воробьев Л. Е.* Оптические свойства наноструктур / Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин – Санкт-Петербург : Наука, 2001.
9. *Куліш М.Р.* Оптичні методи визначення параметрів нанокристалів у квазінульвимірних напівпровідникових структурах / М.Р. Куліш, В.П. Кунець, М.П. Лисиця // Укр. фіз. журн. – 1996. – Т. 41, № 11-12. – С. 1075–1081.
10. *Nikl M.* Optical properties of the Pb<sup>2+</sup>-based aggregated phase in a CsCl host crystal : Quantum-confinement effects / M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak [et al.] // Phys. Rew. B. – 1995. – Vol. 51, N 8. – P. 5192–5198.
11. *Пашук И.П.* Электронные состояния монокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub> / И.П. Пашук, А.С. Волошиновский, В.Н. Вишневский, Н.С. Пидзырайло, Б.А. Беликович, Н.А. Рудь // Укр. физ. журн. – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 827–831.
12. *Вакарчук І.О.* Квантова механіка / І.О. Вакарчук – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012.
13. *Nemes P.* Temperature dependence of coherent dephasing in CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals / P. Nemes, P. Maly // Phys. Rew. B. – 2005. – Vol. 72, N 23. – P. 235324-1 – 235324-6.

Стаття надійшла до редакції 5.5.2012  
прийнята до друку 17.10.2012

**LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF CsPbCl<sub>3</sub>  
NANOCRYSTALS, DISPERSED CsCl MATRIX****T. Demkiv**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

The temperature behavior of the luminescence decay time of CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals, embedded in a dielectric matrix CsCl, are investigated. Reducing exciton luminescence decay time, high-energy shift of the exciton peaks and significant luminescence intensity suggests implementation superradiance in CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals, embedded in a CsCl matrix. Designed for CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals, embedded in a CsCl matrix, in the range 10-50 K decay time agrees satisfactorily with the experimental data and the temperature above 10 K, indicating the presence of both radiative and nonradiative relaxation channels.

**Key words:** luminescence, decay time, nanocrystal, exciton

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbCl<sub>3</sub>, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ CsCl****Т. Демків**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

Исследована температурная зависимость времени затухания люминесценции нанокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в диэлектрической матрице CsCl. Сокращение времени затухания экситонной люминесценции, высокоэнергетический сдвиг пиков и существенная интенсивность люминесценции позволяет предположить реализацию сверхизлучения в нанокристаллах CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl. Расчитанное для нанокристаллов CsPbCl<sub>3</sub>, диспергированных в матрице CsCl, в интервале температур 10-50 К время затухание удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными и за температур свыше 10 К свидетельствует о наличии как излучательного, так и безызлучательного каналов релаксации.

**Ключевые слова:** люминесценция, время затухания, нанокристалл, экситон