ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 3 (2000) с. 335–341

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 3 (2000) p. 335–341

ЛЮМІНЕСЦЕНТНО–КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Pb–ВМІСНИХ МІКРОКРИСТАЛІВ, ДИСПЕРҐОВАНИХ У МАТРИЦЯХ AI (A = Cs, Rb, K)

А. С. Волошиновський[1], С. В. Мягкота[2], А. В. Глосковський[1]
[1] *Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*
[2] *Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, Львів, 79010, Україна*

(Отримано 24 лютого 2000 р.; в остаточному вигляді — 18 травня 2000 р.)

Показано можливість утворення мікрокристалів типу Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$, Rb_9PbI_{11} і $RbPbI_3$, K_2PbI_4 і $KPbI_3$, дисперґованих відповідно в матрицях CsI, RbI, KI. Наведено люмінесцентно–кінетичні параметри власної люмінесценції монокристалів і мікрокристалів указаного типу, виміряні при T=77 K. Інтенсивна люмінесценція цих мікрокристалів частково пояснюється перекриванням спектрів збудження люмінесценції названих мікрокристалів зі спектрами люмінесценції аніонних екситонів відповідної матриці лужного йодиду.

Ключові слова: кристали перовскітоподібних галоїдів, екситони, люмінесценція і збудження екситонів, люмінесцентно–кінетичні параметри, мікрокристали.

PACS number(s): 78.55.Hx, 78.40.Ha, 71.35.Cc

ВСТУП

Установлення закономірностей зміни електронних станів окремих випромінювальних центрів при переході до монокристалів, де ці центри входять до складу кожної елементарної ґратки, є однією з фундаментальних задач фізики твердого тіла. Дослідження люмінесцентно–кінетичних властивостей мікрокристалів, які складаються з 10^3–10^4 елементарних ґраток, є важливе тому, що такі мікрокристали є проміжною ланкою між окремими випромінювальними центрами і відповідними монокристалами. У працях [1–2] було показано, що тривалий (t = 20÷ 100 год) високотемпературний відпал (T=450 ÷ 550 K) свинцевовмісних матриць CsX (X=Cl, Br, I) приводить до утворення мікрокристалів типу Cs_4PbX_6 і $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I), дисперґованих у відповідній діелектричній матриці CsX (X=Cl, Br, I). Цікавим є дослідження процесу аґреґації в кристалах AI–Pb (A=Rb, K), оскільки тип мікрокристалів у цих матрицях докладно не з'ясований.

Вивчення люмінесцентно–кінетичних властивостей указаних мікрокристалів є цікавим продовженням дослідження спектроскопії окремих випромінювальних центрів у кристалах RbI–Pb, KI–Pb, оскільки основним структурним елементом мікрокристалів і випромінюючих центрів у названих матрицях є октаедричні комплекси $[PbI_6]^{4-}$ [3, 4].

Крім цього, механізм аґреґації окремих свинцевих центрів з утворенням мікрокристалів до кінця не з'ясований. Розуміння процесів, які відбуваються на шляху утворення спочатку нано–, а потім мікрокристала внаслідок аґреґатизації окремих свинцевих центрів, є важливим, тому що дозволяє прогнозувати їх утворення в різного типу діелектричних матрицях.

Інтерес до вивчення механізмів аґреґатизації зумовлений і тим, що матриці AI (A=Cs, Rb, K), активовані ртутеподібними домішками, є ефективними перетворювачами високоенерґетичного випромінювання у видиме.

Для вивчення природи процесу аґреґації йонів свинцю в кристалах AI–Pb (A=Cs, Rb, K) ($C_{\rm Pb} \leq$ 0.1 мол.%) досліджували матриці AI (A=Cs, Rb, K) з ($C_{\rm Pb} \leq$ 0.1 мол.%), які пройшли відповідний високотемпературний відпал. Для ідентифікації Pb–вмісних аґреґатних центрів вивчали також свинцевовмісні кристали Cs_4PbI_6, Rb_9PbI_{11}, K_2PbI_4, $APbI_3$ (A=Cs, Rb, K), а також AI (A=Cs, Rb, K).

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кристали AI–Pb (A=Cs, Rb, K) ($C_{\rm Pb}$=0.1 мол%), Cs_4PbI_6, Rb_9PbI_{11}, K_2PbI_4, $APbI_3$ (A=Cs, Rb, K) вирощені методом Стокбарґера.

Вихідну сировину, AI (марки "ОСЧ") і PbI_2 (марки "Ч"), очищували методом зонної плавки. Кристали AI–Pb ($C_{\rm Pb}$=0.1 мол%) піддавали тривалому (t≈100 год) високотемпературному відпалу при T= 450÷550 K з метою утворення свинцевовмісних мікрокристалів, дисперґованих у матриці AI (A=Cs, Rb, K).

Спектри люмінесценції (СЛ), спектри збудження люмінесценції (СЗЛ) реєстрували в режимі ліку поодиноких фотонів на автоматизованій установці для спектрально–кінетичних вимірювань на базі монохроматора МДР–2. Часи загасання випромінювальної релаксації τ вимірювали при імпульсному рентґенівському збудженні ($U_{\rm a}$=35 кВ, тривалість збуджуючого імпульсу Δt=1.5 нс, частота повторення імпульсів f = 100 кГц) у температурному інтервалі 77÷300 K. Часові константи збуджених станів визначали з урахуванням тривалости збуджуючого імпульсу, що дозволяло визначати часи гасіння $\tau \geq$0.5 нс. СЛ при стаціонарному фотозбудженні отримані при збудженні дейтерієвою лампою. Необхідний спектральний діяпазон виділяли за допомогою монохроматора ДМР–4.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

А. Кристали CsI–Pb ($C_{\mathrm{Pb}} = 0.1$ мол.%)

Спектри рентґенолюмінесценції (СРЛ) кристалів CsI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%), виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 1 (криві 1, 2). Для СРЛ, виміряного з часовим вікном Δt=10 нс, з короткохвильового боку спектр кристала CsI–Pb представлений смугами з λ_{max} = 295 та 340 нм (крива 1). Спектральне положення цих смуг рентґенолюмінесценції та їх часи загасання τ збігаються зі спектрально–кінетичними характеристиками σ– і π–компонент люмінесценції АЛЕ матриці CsI (криві $1'$, $1''$) (для σ–компоненти λ_{max}=295 нм, τ <0.5 нс, для π–компоненти λ_{max}=340нм, $\tau \approx$1 мкс) [5]. Ці смуги добре розділяються в структурі СРЛ кристала CsI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%), виміряних на різних етапах кінетики люмінесценції (криві 1, 2).

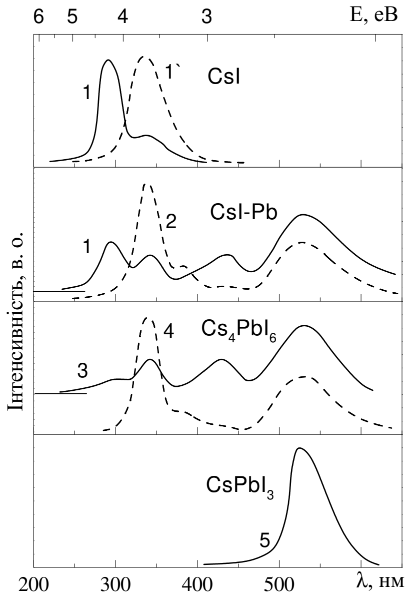

Рис. 1. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти в спектрах рентґенолюмінесценції кристалів CsI, CsI–Pb, Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$. Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 мкс, часова затримка 100 нс).

Більш довгохвильова смуга з λ_{max}=430 нм і часом загасання τ=1.5 нс ідентична за своїми спектрально–кінетичними характеристиками зі смугою власної люмінесценції кристала Cs_4PbI_6 (крива 3) [1,2]. Це дає підставу стверджувати, що в кристалі CsI–Pb у результаті температурного відпалу утворюється мікрокристал Cs_4PbI_6.

Спектрально–кінетичні параметри смуги рентґенолюмінесценції з λ_{max}=525 нм і часом загасання $\tau_f \approx$ 80 нс ідентичні з такими ж параметрами смуги власної люмінесценції кристала $CsPbI_3$ (крива 5), яка приписується випромінюванню АЛЕ катіонного типу [6,7]. Тому ми схильні вважати смугу з λ_{max}=525 нм люмінесценцією мікрокристалів $CsPbI_3$, утворених, як і мікрокристали Cs_4PbI_6, у матриці CsI у результаті температурного відпалу.

Певна подібність СРЛ кристалів Cs_4PbI_6 і CsI–Pb (криві 1, 2, 3, 4) підтверджує інконґруентний характер плавлення сполуки Cs_4PbI_6, що приводить до часткового розпаду Cs_4PbI_6 (при кристалізації і подальшому охолодженні) на кристалічні фази $CsPbI_3$ і CsI [8].

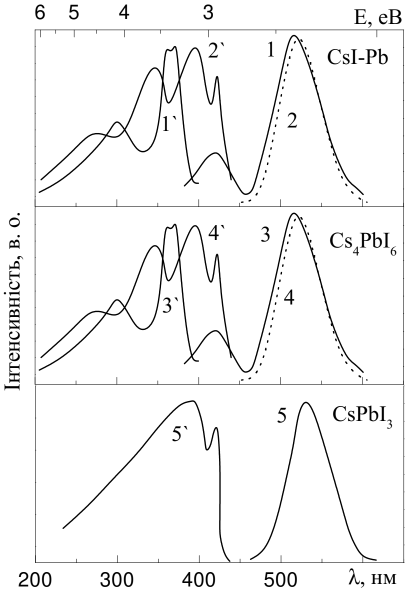

Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4, 5) і спектри збудження відповідної фотолюмінесценції ($1'$, $2'$, $3'$, $4'$, $5'$) кристалів CsI–Pb, Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$ при T=77 К: 1, 3 — $\lambda_{\text{збудж}}$=320 нм; 2, 4, 5 — $\lambda_{\text{збудж}}$=400 нм; $1'$, $3'$ — λ_{max}=430 нм; $2'$,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

Спектри фотолюмінесценції і спектри збудження фотолюмінесценції мікрокристалів типу Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$, дисперґованих у матриці CsI, наведені на рис. 2. Спектрально–люмінесцентні характеристики мікрокристалів Cs_4PbI_6, дисперґованих у матриці CsI, є ідентичними з такими ж параметрами кристала Cs_4PbI_6 (криві 1, 2 і 3, 4; криві $1'$, $2'$ і $3'$, $4'$). Спектр збудження фотолюмінесценції мікрокристала типу $CsPbI_3$ (крива $2'$), дисперґованого в матриці CsI, є дещо здеформованим порівняно зі спектром збудження монокристала $CsPbI_3$ (крива $5'$), унаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області $\lambda = 350 \div 380$ нм мікрокристалами типу Cs_4PbI_6 (крива $1'$), дисперґованими в матриці CsI.

Підвищення температури (T>77 K) приводить до ефективного гасіння фото– і рентґенолюмінесценції мікрокристалів типу Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$. При цьому спостерігається неперервний довгохвильовий зсув максимумів люмінесценції мікрокристалів Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$. Аналогічну температурну залежність інтенсивности і спектрального положення максимумів люмінесценції реєстрували для монокристалів Cs_4PbI_6 і $CsPbI_3$ [6, 7].

B. Кристали RbI–Pb ($C_{\rm Pb} = 0.1$ мол.%)

СРЛ кристала RbI–Pb ($C_{\rm Pb} = 0.1$ мол.%), виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 3. Для СРЛ, виміряного з часовим вікном $\Delta t = 10$ нс, з короткохвильового боку спектр зображений смугами з $\lambda_{max} = 332$ і 395 нм. Спектральне положення цих смуг рентґенолюмінесценції та їх часи загасання τ збігаються із спектрально–кінетичними параметрами σ– і π–компонент люмінесценції АЛЕ матриці RbI (для σ–компоненти $\lambda_{max} = 332$ нм, $\tau \approx 5$ нс; для π–компоненти компоненти $\lambda_{max} = 395$ нм, $\tau \approx 15$ мкс) (криві 1′, 1″) [9, 10].

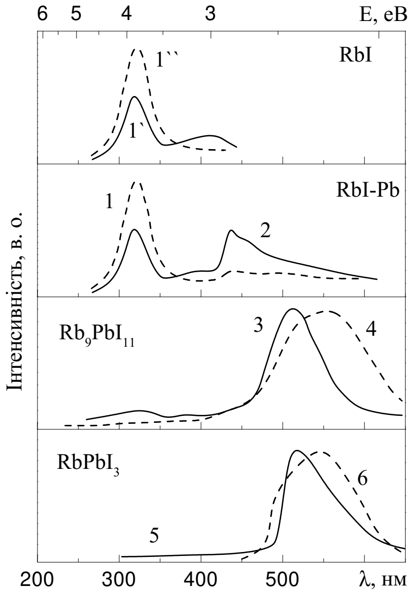

Рис. 3. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти у спектрах рентґенолюмінесценції кристалів RbI, RbI–Pb, Rb_9PbI_{11} і $RbPbI_3$. Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 мкс, часова затримка 100 нс).

Неелементарна смуга з λ_{max}=430÷440 нм (криві 1, 2) і часом загасання $\tau \approx 80$ нс добре збігається з люмінесцентно–кінетичними параметрами смуги рентґенолюмінесценції центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ в матриці RbI [4]. Довгохвильове плече в спектральній області $\lambda = 440 \div 450$ нм збігається зі спектральним положенням смуги рентґенолюмінесценції з λ_{max}=440нм кристала Rb_9PbI_{11} (крива 3) [1, 11]. Це дає підставу стверджувати, що в кристалі RbI–Pb у результаті температурного відпалу окремі центри $Pb^{2+} - V_c^-$ аґреґуються у вигляді мікрокристалів Rb_9PbI_{11}. В СРЛ кристала RbI–Pb (криві 1,2) в спектральній області $\lambda = 480 \div 600$ нм не реєструються чітко виражені окремі смуги люмінесценції. Однак у спектрах фотолюмінесценції чітко реєструються неелементарні смуги в спектральній області $\lambda = 430 \div 470$ і $\lambda = 520 \div 570$ нм (рис. 4, криві 1, 2). Спектр збудження короткохвильового крила неелементарної смуги з λ_{max}=440 нм (крива 1′) збігається з таким же, характерним для одиночних центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ в матриці RbI [4,12]. Спектрально–люмінесцентні характеристики довгохвильового крила цієї ж смуги люмінесценції (криві 1 і 1″) є ідентичними з такими ж, характерними для смуги власної люмінесценції з λ_{max}=440 нм кристала Rb_9PbI_{11} (криві 3 і 3″). Довгохвильовий зсув спектра збудження довгохвильового крила смуги люмінесценції з λ_{max}=440 нм стосовно смуги, характерної для люмінесценції окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ в матриці RbI, та довгохвильовий зсув смуги люмінесценції з λ_{max}=440 нм стосовно смуги випромінювання окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ в матриці RbI підтверджують факт аґреґації окремих центрів з утворенням мікрокристалів типу Rb_9PbI_{11}, дисперґованих у матриці RbI.

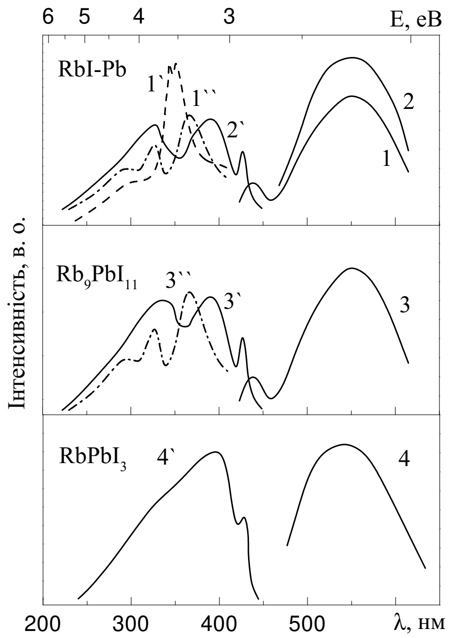

Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4) і збудження відповідної фотолюмінесценції (1′, 1″, 2′, 3′, 3″, 4′) кристалів RbI–Pb, Rb_9PbI_{11} і $RbPbI_3$ при T=77 К: 1, 3 — $\lambda_{збудж}$=370 нм; 2, 4 — $\lambda_{збудж}$=400 нм; 1′— λ_{max}=430 нм; 1″, 3″ — λ_{max}=450 нм, 2′, 3′, 4′ — λ_{max}=550 нм.

Неелементарна смуга люмінесценції в спектральній області $\lambda = 520 \div 570$ нм (крива $2'$) добре збігається зі спектрально–люмінесцентними характеристиками неелементарної смуги власної люмінесценції АЛЕ кристала $RbPbI_3$ (криві 4, $4'$). Однакові часи швидкої τ_f і повільної τ_s компонент загасання неелементарної смуги люмінесценції кристала RbI–Pb в спектральній області $\lambda = 520 \div 570$ нм і монокристала $RbPbI_3$ (τ_f=63 нс, τ_s=800 нс) дають право приписати люмінесценцію в спектральній області $\lambda = 520 \div 570$ нм кристала RbI–Pb свіченню мікрокристалів типу $RbPbI_3$, які утворилися, як і мікрокристали Rb_9PbI_{11}, у кристалі RbI–Pb внаслідок температурного відпалу. Спектр збудження фотолюмінесценції мікрокристала $RbPbI_3$, утвореного в матриці RbI (крива $3'$), є дещо здеформованим порівняно зі спектром збудження цієї ж смуги люмінесценції монокристала $RbPbI_3$ (крива $4'$), унаслідок інтенсивного поглинання збуджуючого світла в спектральній області $\lambda = 340 \div 380$ нм мікрокристалами типу Rb_9PbI_{11} та окремими центрами типу $Pb^{2+} - V_c^-$, дисперґованих у матриці RbI.

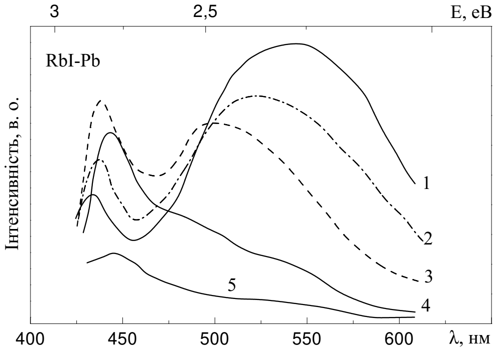

Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції кристала RbI–Pb при різних температурах: 1 — 77 K; 2 — 90 K; 3 — 110 K; 4 — 150 K; 5 — 200 K.

Наявність в СРЛ (зареєстрованих на різних етапах кінетики люмінесценції) кристала Rb_9PbI_{11} смуг, характерних для власної люмінесценції кристалів RbI і $RbPbI_3$ (див. рис. 3), підтверджує інконґруентний характер плавлення сполуки Rb_9PbI_{11}, що приводить до часткового розпаду Rb_9PbI_{11} (при кристалізації й подальшому охолодженні) на кристалічні фази $RbPbI_3$ і RbI [8].

У СРЛ кристалів Rb_9PbI_{11} і $RbPbI_3$ (виміряних на різних етапах кінетики люмінесценції) реєструються спектрально розділені смуги з λ_{max}=510 і 580 нм (див. рис. 3, криві 3, 4, 5, 6). Збудження цих двох смуг люмінесценції в однаковому спектральному діяпазоні (див. рис. 4, крива $4'$) вказує на їх зв'язок із випромінювальною релаксацією АЛЕ, електронна компонента якого локалізована на йоні Pb^{2+}. Ураховуючи енерґетичну віддаль між цими смугами люмінесценції (ΔE $\approx$300 меВ), можна припустити, що смуга з λ_{max}=580 нм або/та її довгохвильовий супутник пов'язані з випромінюванням екситона, автолокалізованого поблизу дефекту (АЛДЕ). Усе це вказує на складну поверхню адіябатичного потенціялу релаксованого збудженого $^3P_1$ стану йона Pb^{2+}, який визначає екситонну природу кристала $RbPbI_3$.

Підвищення температури кристала RbI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%) від T=77 до 110 К приводить до розгоряння смуги люмінесценції мікрокристала Rb_9PbI_{11} з λ_{max}=440 нм та її довгохвильового зсуву (λ_{max}=450 нм) у спектрі фотолюмінесценції, аналогічно, як і в СРЛ, а також до ефективного гасіння люмінесценції, пов'язаної з окремими центрами $Pb^{2+} - V_c^-$ та мікрокристалами $RbPbI_3$, дисперґованими в кристалі RbI–Pb (рис. 5). Подальше підвищення температури T>120 К ефективно гасить також люмінесценцію мікрокристала Rb_9PbI_{11} з λ_{max}=450 нм .

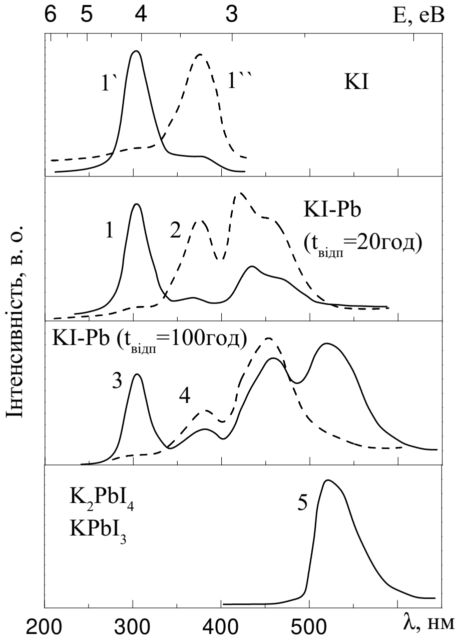

Рис. 6. Швидка (суцільна лінія) і повільна (штрихова лінія) компоненти у спектрах рентґенолюмінесценції кристалів KI, KI–Pb (відпалених при різних режимах), K_2PbI_4 і $KPbI_3$. Швидка компонента зареєстрована на етапі наростання імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 нс), повільна компонента — на етапі спаду імпульсу люмінесценції (часове вікно реєстрації Δt=10 мкс, часова затримка 100 нс).

C. Кристали KI–Pb ($C_{Pb} = 0.1$ мол.%)

СРЛ двох типів зразків кристалів KI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%), які пройшли різні режими температурного відпалу і виміряні на різних етапах кінетики люмінесценції, зображені на рис. 6. Для

СРЛ обох типів зразків, виміряних із часовим вікном Δt=10 нс, з короткохвильового боку спектр зображений смугами з λ_{max}=305 та 375 нм. Спектральне положення цих смуг рентґенолюмінесценції та їх часи загасання τ є близькими до спектрально–кінетичних характеристик σ– і π– компонент люмінесценції АЛЕ матриці KI (криві $1'$, $1''$) (для σ–компоненти: λ_{max}=317.5 нм, τ < 2.1 нс; для π–компоненти λ_{max}=415 нм, $\tau \approx$0.5 мкс) [9, 10].

У СРЛ кристала KI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%), який піддавався температурному відпалу при T=450 $\div$ 550 К протягом часу t = 20 год, у більш довгохвильовій області реєструється смуга з λ_{max}=420 нм і довгохвильове плече в спектральній області λ=455 нм (криві 1, 2). У СРЛ KI–Pb (C_{Pb}=0.1 мол.%), який піддавався температурному відпалу при T = 450 $\div$ 550 К протягом триваліщого часу (t $\approx$100 год), у більш довгохвильовій області реєструються смуги з λ_{max}=455 і 520 нм (криві 3, 4). Спектральне положення смуги з λ_{max}=420 нм і часом загасання $\tau \approx$20 нс збігається зі спектрально–кінетичними параметрами окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ в матриці KI [3, 4].

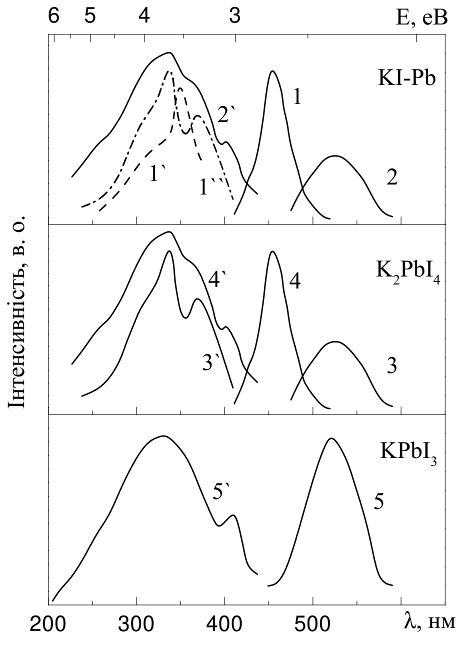

Рис. 7. Спектри фотолюмінесценції (1, 2, 3, 4, 5) і спектри збудження відповідної фотолюмінесценції ($1'$, $1''$, $2'$, $3'$, $4'$, $5'$) кристалів KI–Pb (відпаленого протягом t=100 год), K_2PbI_4 і $KPbI_3$ при T=77 К. 1, 3 — $\lambda_{\text{збудж}}$=380 нм; 2, 4, 5 — $\lambda_{\text{збудж}}$=400 нм; $1'$ — λ_{max}=420 нм; $1''$, $3'$ — λ_{max}=455 нм; $2'$, $4'$, $5'$ — λ_{max}=525 нм.

Смуга з λ_{max}=455 нм збігається зі спектральним положенням смуги фотолюмінесценції кристала K_2PbI_4 (рис. 7, крива 1). У СРЛ ця смуга не реєструється через розпад кристалічної сполуки K_2PbI_4 при охолодженні на кристалічні фази KI і $KPbI_3$. Цей розпад є наслідком інконґруентного характеру плавлення кристалічної сполуки K_2PbI_4 [8].

Неелементарна смуга рентґенолюмінесценції з λ_{max}=520 нм і часами загасання швидкої τ_f=8.5 нс і повільної τ_s=200 нс (крива 3) кристалів KI–Pb, які піддавалися температурному відпалу при T= 450 $\div$ 550 К протягом t $\approx$100 год, ідентична зі спектрально–кінетичними характеристиками смуги рентґенолюмінесценції кристалів $KPbI_3$ і K_2PbI_4.

Спектри фотолюмінесценції і спектри збудження смуг фотолюмінесценції кристалів KI–Pb (температурно відпаленому протягом t $\approx$100 год), K_2PbI_4, $KPbI_3$ наведені на рис. 7. Смуга з λ_{max}=455 нм чітко реєструється у спектрі фотолюмінесценції кристалів KI–Pb (які піддавалися тривалому температурному відпалу) і K_2PbI_4 (криві 1, 3) та характеризується однаковим спектром збудження (криві $1''$, $3'$). Враховуючи довгохвильовий зсув смуги люмінесценції з λ_{max}=455 нм щодо смуги світіння окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ у кристалі KI–Pb (крива 1), а також відповідний довгохвильовий зсув спектра збудження цієї смуги фотолюмінесценції з λ_{max}=455 нм у кристалі K_2PbI_4 щодо спектра збудження смуги фотолюмінесценції окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$ у кристалі KI–Pb (криві $1'$, $1''$), можна стверджувати, що в кристалі KI–Pb у результаті температурного відпалу окремі центри $Pb^{2+} - V_c^-$ аґреґуються. Ідентичні спектрально–люмінесцентні характеристики смуги з λ_{max}=455 нм в кристалі KI–Pb із характеристиками в кристалах K_2PbI_4 вказують на те, що смуга люмінесценції з λ_{max}=455нм у кристалі KI–Pb належить світінню мікрокристала типу K_2PbI_4, дисперґованого в матриці KI.

Смуга люмінесценції з λ_{max}=520 нм реєструється у спектрі фотолюмінесценції кристалів KI–Pb, K_2PbI_4, $KPbI_3$ (криві 2, 4, 5) і приписується випромінюванню мікрокристалів типу $KPbI_3$, дисперґованих у матриці KI. Спектр збудження цієї смуги є ідентичним у кристалах KI–Pb і K_2PbI_4 (криві $2'$, $4'$), але є дещо здеформований порівняно зі спектром, характерним для смуги люмінесценції монокристала $KPbI_3$ (крива $5'$). Це пов'язано із поглинанням збуджуючого світла в спектральній області λ = 340 $\div$ 360 нм мікрокристалами типу K_2PbI_4 та окремими центрами $Pb^{2+} - V_c^-$.

Підвищення температури кристала KI–Pb (відпаленого протягом t=100 год) від T=77 К до 120 К приводить до температурного гасіння в СРЛ смуг люмінесценції АЛЕ матриці KI та мікрокристалів $KPbI_3$, дисперґованих у матриці KI (рис. 8). Підвищення температури кристала KI–Pb (відпаленого протягом t = 20 год) від T=77 К до 120 К приводить до температурного гасіння в СРЛ смуг люмінесценції АЛЕ матриці KI та окремих центрів $Pb^{2+} - V_c^-$. При подальшому підвищенні температури до T=200 К інтенсивність смуги рентґенолюмінесценції з λ_{max}=455 нм в обох зразках поступово гасне і зсувається в довгохвильову область, як і в кристалах CsI–Pb та RbI–Pb.

Аналізуючи СРЛ кристалів CsI–Pb, RbI–Pb, KI–Pb (відпаленого протягом t = 100 год), виміряних на різних етапах кінетики рентґенолюмінесценції, можна зауважити, що СРЛ мікрокристалів $A\mathrm{PbI_3}$(A=Cs, Rb, K) характеризуються швидкою та повільними компонентами загасання власної люмінесценції.

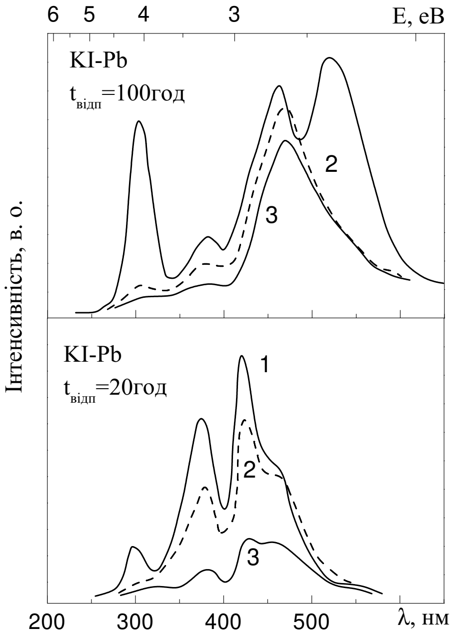

Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції кристалів KI–Pb (відпалених при різних режимах) при різних температурах: 1 — 77 K; 2 — 100 K; 3 — 120 K.

Наявність швидкої $\tau_f \approx 10 \div 80$ нс та повільної $\tau_s \approx 500 \div 800$ нс компонент загасання у власному випромінюванні мікрокристалів $A\mathrm{PbI_3}$ (A=Cs, Rb, K) вказує на розщеплення релаксованого $^3\mathrm{P}_1$–збудженого рівня йона Pb^{2+} на метастабільний і випромінювальний підрівні.

Із кривої температурної залежности часу загасання власної люмінесценції обчислена енерґетична віддаль D між випромінювальним і метастабільним підрівнями релаксованого збудженого стану $^3\mathrm{P}_1$. Згідно з нашими розрахунками $D \approx 40 \div 45$ меВ, що є такого ж порядку, як і величина D для окремих випромінювальних центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$ в кристалі KI–Pb [3, 4]. Цей збіг указує на однакову енерґетичну структуру йонів Pb^{2+} в матриці KI і кластера $[\mathrm{PbI_6}]^{4-}$, у кристалах $A\mathrm{PbI_3}$ (A=Cs, Rb, K).

Таким чином, високоенерґетичні електрон–діркові пари, які виникають у кристалах AI–Pb (A=Cs, Rb, K) при рентґенівському збудженні, релаксують шляхом власного випромінювання матриці AI (A=Rb, K) і випромінювання окремих центрів типу $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$ у матриці AI (A=Rb, K), а також шляхом випромінювання мікрокристалів типу $\mathrm{Cs_4PbI_6}$ і $\mathrm{CsPbI_3}$, $\mathrm{Rb_9PbI_{11}}$ і $\mathrm{RbPbI_3}$, $\mathrm{K_2PbI_4}$ і $\mathrm{KPbI_3}$, дисперґованих відповідно в матриці CsI, RbI, KI.

Значне перекриття спектрів збудження люмінесценції вказаних мікрокристалів і спектрів власної люмінесценції відповідної матриці AI (A=Cs, Rb, K) може частково пояснити наявність інтенсивної люмінесценції цих мікрокристалів, дисперґованих у матрицю відповідного лужного йодиду.

Механізм утворення вказаних мікрокристалів у матриці CsI і RbI, KI є дещо відмінним. Утворення мікрокристалів $\mathrm{CsPbI_3}$, дисперґованих у матриці CsI, супроводжується перебудовою локального оточення одиночних центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$, що знаходяться в свинцевовмісній матриці CsI. Така перебудова є реальною тоді, коли реалізується можливість температурно–активованого руху катіонних й аніонних вакансій, яка приводить до утворення $\mathrm{CsPbI_3}$–подібної елементарної комірки.

Утворення мікрокристалів $\mathrm{Rb_9PbI_{11}}$, $\mathrm{K_2PbI_4}$, $A\mathrm{PbI_3}$(A=Rb, K) не супроводжується перебудовою локального оточення одиночних центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$, а є лише результатом температурно–активованого руху катіонних й аніонних вакансій та схильністю центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$ до аґреґації.

III. ВИСНОВКИ

1. Температурний відпал при T=450÷550 K протягом 20÷100год свинцевовмісних матриць AI (A=Cs, Rb, K) приводить до аґреґатизації центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$ з утворенням мікрокристалів типу $\mathrm{Cs_4PbI_6}$, $\mathrm{Rb_9PbI_{11}}$, $\mathrm{K_2PbI_4}$ і APbI3 (A=Cs, Rb, K), дисперґованих у відповідній йодній матриці.

2. Перекривання спектрів збудження люмінесценції вказаних мікрокристалів і спектра люмінесценції аніонних екситонів матриці частково пояснює наявність інтенсивної люмінесценції цих мікрокристалів.

3. Випромінювальний центр у вказаних мікрокристалах являє собою кластер $[\mathrm{PbI_6}]^{4-}$ з випромінювальним $^3\mathrm{P}_1$ і метастабільним $^3\mathrm{P}_0$ рівнями, які зумовлюють відповідно наявність швидкої й повільної компонент у кінетиці загасання власної люмінесценції мікрокристалів.

4. Люмінесценція цих свинцевовмісних мікрокристалів є більш температурно стійкою ($T_{\text{гас}} \approx 200$ K), ніж люмінесценція окремих центрів $\mathrm{Pb}^{2+} - V_c^-$, дисперґованих у названих матрицях.

[1] S. V. Myagkota, A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, in: *International Conference on Inorganic Scintilators and Their Application, SCINT 97, September 22–25, 1997, Abstract Booklet* (Shanhai Institute of Ceramics, China, 1997), p. 40.

[2] С. В. Мягкота, Опт. спектроскоп. **84**, 314 (1999).

[3] J. G. Kang, F. Cusso, T. F. Belliveau, D. I. Simkin, J. Phys. C **18**, 4753 (1985).
[4] P. W. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids **52**, 35 (1991)
[5] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, Н. С, Пидзырайло, Журн. прикл. спектроскоп. **56**, 810 (1992).
[6] М. С. Пидзырайло, А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота, Опт. спектроскоп. **64**, 1187 (1988)
[7] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, С. В. Мягкота, Укр. физ. журн. **38**, 46 (1993).
[8] И. Н. Беляев , Е. А. Шургинов, Н. С. Кудряшов, Журн. неорг. хим. **17**, 2812 (1972).
[9] R. T. Williams, K. S. Song, J. Phys. Chem. Solids **51**, 679 (1990)
[10] A. S. Voloshinovskii, I. V. Melchakov, S. V. Myagkota, N. S. Pidzyrailo, A. P. Rodnyj, in: *The international Symposium Luminescent Detectors and Transformers of ionizing radiation "Lumdetr–91", October 9–12, Abstract Booklet* (Riga, 1991), B-4.
[11] S. V. Myagkota, A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, in: *Material Science of Semiconductors", PPMSS–97, Chernivtsi, Ukraine, 8th–12th of September, Abstract Booklet* (Chernivtsi, 1997), p. 252.
[12] S. Hashimoto, Y. Ohiwa, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 1655 (1980).

LUMINESCENCE–KINETIC PROPERTIES OF Pb–ASED MICROCRYSTALS EMBEDDED IN AI (A = Cs, Rb, K) MATRICES

A. S. Voloshinovskii[1], S. V. Myagkota[2], A. V. Gloskovsky[1]
[1]*Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–79005, Ukraine*
[2]*S. Z. Gzhytskyi Veterinary Medicine Academy of Lviv, 50 Pekarska Str., Lviv, UA–79010, Ukraine*

The possibility of creating microcrystals like Cs_4PbI_6 and $CsPbI_3$, Rb_9PbI_{11} and $RbPbI_3$, K_2PbI_4 and $KPbI_3$ embedded respectively in the matrices CsI, RbI, KI was shown. The luminescence–kinetic parameters of intrinsic luminescence of microcrystals and single crystals of the mentioned type measured at T=77 K were shown. Intensive luminescence of the mentioned microcrystals partially explain the overlapping of the luminescence excitation spectra microcrystals with luminescence spectra of anion excitons of respective alkali halide matrix.